

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-092214

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

C04B 35/195

(21)Application number : 10-213025

(71)Applicant : CORNING INC

(22)Date of filing : 28.07.1998

(72)Inventor : EDOWAADO ERUMAA

KOONERIASU

GUREGORII ARUBAATO MAAKERU

(30)Priority

Priority number : 97 53973

Priority date : 28.07.1997

Priority country : US

(54) PRODUCTION OF CORDIERITE PRODUCT SHORT IN SINTERING TIME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cordierite product good in thermal impact resistance and capable of bearing also wide temperature changes encountering in use by mixing a vehicle and a molding auxiliary with raw material components determined by specifying a relation R of cordierite raw material with heating conditions, molding the obtained raw plastic mixture, drying the molded product and subsequently sintering the dried product in specific conditions.

SOLUTION: This cordierite product is obtained by molding a plastic raw material mixture comprising talc, calcined talc, a MgO-forming component, magnesium aluminate spinel, a SiO-forming component, an Al₂O₃-forming component, kaolin, calcined kaolin and mullite selected so that a numerical value R expressed by the equality is <1.207, heating the molded product from room temperature to the highest temperature of 1,360-1,435° C at an average heating rate of ≥70° C/hr, and subsequently maintaining the head molded product at the highest temperature for 0.05-18 hr. The obtained product has an average thermal expansion coefficient of <9×10⁻⁷/° C. R is defined as = [0.253(wt.% mullite)+0.278(wt.% SiO₂)+0.00590(wt.% SiO₂)(wt.% spinel)-0.0193(wt.% SiO₂)(heating time at max. temp.)-0.348(heating time at max. temp.)-0.00237(ar. heating rate from 25 to 1,275° C)+0.076(wt.% a-Al₂O₃)(ar. particle size of same)+0.0892(wt.% Al(OH)₃)(ar. particle size of same)-0.215(wt.% components forming dispersive large surface area Al₂O₃)+2.392[log10(1+ wt.% components forming MgO)(wt.% calcined kaolin)].

0.253 (ムライト粉末の重量%) + 0.278 (SiO₂粉末の重量%) + 0.00590 (SiO₂粉末の重量%) (尖晶石粉末の重量%) - 0.0193 (SiO₂粉末の重量%) (最高温度での加熱時間) - 0.348 (最高温度での加熱時間) - 0.00237 (25℃から1275℃までの平均加熱速度) + 0.0736 (アルファ-Al₂O₃粉末の重量%) (アルファ-Al₂O₃粉末の平均粒径) - 0.0892 (Al(OH)₃粉末の重量%) (Al(OH)₃粉末の平均粒径) - 0.215 (分散性大表面積Al₂O₃形成成分の重量%) + 2.392 (log₁₀ (1 + (MgO形成成分の重量%) (か焼カオリンの重量%)))

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the approach of manufacturing a cordierite object and is a. Quantity R 0.253 (Weight [of mullite powder] %)+0.278 (Weight [of SiO₂ powder] %)+0.00590 (Weight [of SiO₂ powder] %) (Weight [of spinel powder] %)-0.0193 (Weight [of SiO₂ powder] %) (Heating time in maximum temperature)-0.348 (Heating time in maximum temperature)-0.00237 (Average heating rate from 25 degrees C to 1275 degrees C) +0.0736 (Weight [of 2Oalpha aluminum₃ powder] %) (Mean particle diameter of alpha aluminum₂O₃ powder) +0.0892 (Weight [of aluminum(OH)₃ powder] %) -0.215(weight [of a dispersibility quantity surface area aluminum₂O₃ formation component] %)+2.392 (mean particle diameter of aluminum(OH)₃ powder) (log₁₀ (1+ (weight [of a MgO formation component] %) (weight [of a calcining kaolin] %)))

When defining by carrying out, were chosen so that this quantity R might become less than about 1.207. Talc, calcining talc, a MgO formation component, ulmin acid magnesium spinel, A SiO₂ formation component, an aluminum₂O₃ formation component, a kaolin, a calcining kaolin, The cordierite formation raw material chosen from the group which consists of mullites and these combination is offered, and it is b. This raw material is often mixed with an effective quantity of a vehicle, and a shaping assistant. Plastic mixture is formed from this raw material, and it is c. A raw body is fabricated from this raw material. d) This raw body is dried and it is e. This raw body is heated from about 1360 degrees C from a room temperature with the average heating rate of about 70 degrees C/hour at least to the maximum temperature to 1435 degrees C. It holds for about 18 hours from about 0.05 hours by this maximum temperature. Here All the heating time to the end held by this maximum temperature from the room temperature is from about 4.5 hours to about 20 hours. By this The approach characterized by consisting of each process which continues from about 25 degrees C by about 800 degrees C, and has a less than -one about 9x10 to 7 degree C average coefficient of thermal expansion in at least one direction, and which manufactures the body which is mainly cordierite.

[Claim 2] Said raw material Talc, a MgO formation component, and the first combination; talc of a kaolin, Spinel and the second combination of a kaolin; Talc, spinel, a kaolin, And the third combination of a calcining kaolin; The fourth combination; talc of the aluminum₂O₃ formation component which has talc, a kaolin and the particle size of about 3.0 micrometers or less, and/or the specific surface area more than about 3m²/g, The aluminum₂O₃ formation source of supply which has a kaolin, the mean particle diameter of about 3.0 micrometers or less, and/or the specific surface area more than about 3m²/g, In a list, And the fifth combination of a calcining kaolin; Talc, a MgO formation component, The approach according to claim 1 characterized by being provided with the combination chosen from the group which consists of the sixth combination of the aluminum₂O₃ formation component which has a kaolin and the particle size of about 3.0 micrometers or less, and/or the specific surface area more than about 3m²/g.

[Claim 3] The approach according to claim 2 characterized by being provided with the combination chosen from the group which said raw material becomes from said the second combination and fourth combination, and said kaolin having the particle size of about 3 micrometers at least.

[Claim 4] The approach according to claim 2 characterized by offering said raw material as said fifth combination.

[Claim 5] The approach according to claim 4 that said calcining kaolin is characterized by having

about 1% of mullite microcrystal in the interior at least.

[Claim 6] The approach according to claim 4 that said aluminum₂O₃ formation component is characterized by having the mean particle diameter of about 1.5 micrometers or less, and/or the specific surface area more than about 5m²/g.

[Claim 7] The approach according to claim 4 characterized by the mean particle diameter of said talc being about 4.0 micrometers or less.

[Claim 8] The approach according to claim 7 characterized by the mean particle diameter of said talc being about 2.5 micrometers or less.

[Claim 9] The approach according to claim 4 characterized by the mean particle diameter of said kaolin being about 2 micrometers or less.

[Claim 10] The approach according to claim 2 characterized by offering said raw material as said third combination, and said calcining kaolin having about 1% of the weight of a mullite microcrystal in the interior at least.

[Claim 11] The approach according to claim 1 characterized by said average heating rate being about 200 degrees C/hour at least.

[Claim 12] The approach according to claim 1 characterized by said all heating time being about 15 or less hours.

[Claim 13] The approach according to claim 12 characterized by said all heating time being about 10 or less hours.

[Claim 14] The approach according to claim 1 characterized by said raw material being fabricated by extrusion.

[Claim 15] The approach according to claim 14 characterized by said raw material being extruded by the honeycomb structure object.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of manufacturing the cordierite object with which firing time required to manufacture a low expansion object decreased. The body is formed of extrusion in more detail. This body has honeycomb structure further more in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the cordierite object which has honeycomb structure is not limited to below, it is suitable for, for example, especially using it as the base for catalysts which converts the exhaust gas of an automobile, or the filter of a diesel particle, or a core of a heat exchanger. Since the thermal shock resistance of using cordierite for these applications is good, it is desirable. Thermal shock resistance is inversely proportional to a coefficient of thermal expansion (CTE). That is, the honeycomb of low-thermal expansion has good thermal shock resistance, and it can be equal also to fluctuation of the broad temperature which encounters while in use.

[0003] mineral cordierite essentially has low CTE (about 17×10^{-6} to 7×10^{-6} degree C⁻¹ (25 to 800 degree C)) -- although kicked -- being certain -- simple -- again -- ** -- the cordierite ceramic formed of the reaction of the raw material (for example, a kaolin + talc + alumina; magnesia + alumina + silica; spinel + silica) of complicated nature or composition may show much low CTE. Three fine-structure-properties related to growth of nucleation and cordierite in these achievement of low expansion: It is dependent on the orientation of a minute crack and a crystal, and a residual phase. It depends for a minute crack on the anisotropy in the thermal expansion of the cordierite in alignment with the crystallographic axis. A minute crack is formed of the thermal stress produced during cooling after baking. During reheating, the thermal expansion of a ceramic object suits to some extent by closing a minute crack again, and the bulk CTE of a ceramic decreases. It is proved by the hysteresis in the thermal-expansion curve of this ceramic object that a minute crack exists in the ceramic inside of the body.

[0004] It also affects thermal expansion that the non-random orientation of a cordierite crystal progresses during sintering. By the extrusion of the cellular object of a cordierite formation batch, tubular and the cordierite crystal which a cleavage is carried out and has a tabular raw material in alignment or the inclination which has the c-axis of negative expansion of a cordierite crystal in the flat surface of a honeycomb wall by this grow. This fine structure property contributes to CTE in both the shaft of a honeycomb and the dimension of a radius decreasing further. Extent by which orientation of the cordierite crystal is carried out in the direction of the c-axis in the flat surface of the cell wall of a honeycomb is measured by x line diffractometry (XRD) of a front face [that the wall is calcinated]. The XRD reinforcement (based on hexagon-head indexing) of the reflection from a cordierite crystal (110) (002) is measured about a front face [that a cell wall is calcinated especially]. (110) The reflective reinforcement I (110) is proportional to the fractionation of the crystal which lies in the direction of the c-axis in the flat surface of a wall, and the reflective (002) reinforcement I (002) is proportional to the fractionation of a crystal which grows up to be a right angle to a cell wall. "I ratio" is : [0005] defined with the following relation.

[Equation 1]

$$I = \frac{I(110)}{I(110) + I(002)}$$

[0006] I ratio continues by 1.00 of the body which lies in the direction of the c-axis which has all crystals in the flat surface of a wall from 0.0 about the body with which orientation of all the cordierite crystals is carried out in the direction of a perpendicular c-axis to the cell wall. It turned out experimentally that the body with which orientation of the cordierite crystal is carried out at random shows I ratio equal to about 0.655.

[0007] It is required for the reaction of the raw material which forms cordierite to advance completely substantially finally, so that it may exist in a body at the minimum after glass, a cristobalite, a mullite, an alumina, spinel, and a residual phase of high expansion like sapphire sintering in order to attain low CTE in a cordierite object.

[0008] Therefore, it depends for formation of the cordierite object of low-fee expansion on the nucleation of a cordierite raw material, and the continuing growth. Between a baking schedule and the property of a raw material, an interaction from which the batch which produces a low CTE ceramic when calcinated to a long schedule serves as high expansion to a short schedule, and the reverse also becomes the same exists. By shortening a schedule especially, the reaction of a batch may become imperfect, and when the residual phase of high expansion exists, there may be some to which CTE increases. Or when a baking rate is made quick, a schedule is shortened, and the amount of a minute crack increases, expansion of other batches may decrease (supposing the reaction which forms cordierite is almost perfect).

[0009] Now, the cordierite formation cellular ceramic is calcinated in the specific period with the heating rate from about 10 degrees C/hour to 200 degrees C/hour, and an average heating rate covers the range from 25 degrees C to a maximum temperature, and is from about 30 degrees C/hour to about 70 degrees C/hour. The soaking time in a maximum temperature covers the range from about 6 hours to about 12 hours, and all baking cycles are longer than about 25 hours.

[0010] There are some advantages in the approach all firing time manufactures the cordierite object of low-fee expansion which is less than 10 hours preferably for less than 20 hours. It is more efficient to use the facility with productivity for there to be little energy expenditure and high also in the advantage.

[0011]

[Elements of the Invention] According to the gestalt with this invention, it is the approach of manufacturing a cordierite object, and the approach containing talc, calcining talc, a MgO formation component, ulmin acid magnesium spinel, a SiO₂ formation component, an aluminum₂O₃ formation component, a kaolin, a calcining kaolin, and/or a cordierite formation raw material like a mullite is offered so that quantity R may become less than about 1.207. :0.253 by which R is defined as follows (Weight [of mullite powder] %)+0.278 (Weight [of SiO₂ powder] %)+0.00590 (Weight [of SiO₂ powder] %) (Weight [of spinel powder] %)-0.0193 (Weight [of SiO₂ powder] %) (Heating time in maximum temperature)-0.348 (Heating time in maximum temperature)-0.00237 (Average heating rate from 25 degrees C to 1275 degrees C) +0.0736 (Weight [of 2Oalpha aluminum₃ powder] %) (Mean particle diameter of alpha aluminum₂O₃ powder) +0.0892 (Weight [of aluminum(OH)₃ powder] %) -0.215(weight [of a dispersibility quantity surface area aluminum₂O₃ formation component] %)+2.392 (mean particle diameter of aluminum(OH)₃ powder) (log₁₀ (1+ (weight [of a MgO formation component] %) (weight [of a calcining kaolin] %)))

A raw material is often mixed with an effective quantity of a vehicle, and a shaping assistant, and plastic mixture is formed. A raw body is formed and this is dried, and even if few per hour, with the average heating rate of about 70 degrees C, it heats to the maximum temperature from a room temperature to [from about 1360 degrees C] about 1435 degrees C, will continue from about 0.05 hours to about 18 hours, and will hold to a maximum temperature. All the heating time from a room temperature to the end held by the maximum temperature is from about 4.5 hours to about 20 hours. The formed body is mainly cordierite which has an average coefficient of thermal expansion from less than -one about 9x10 to 7 degree C about 25 degrees C to about 800 degrees C in at least one direction.

[0012] This invention is set to at least one of the three rectangular directions. -one or less about 9x10 to 7 degree C, It is the approach of manufacturing the cordierite object which has an average

coefficient of thermal expansion (CTE) from 25 degrees C to 800 degrees C. Even if it mixes a certain raw material of each other containing magnesium, aluminum, and silicon, and it manufactures a raw body by technique like extrusion and is few per hour, this raw body with the average heating rate of about 70 degrees C So that it may calcinate to the maximum temperature (TMax) from a room temperature to [from about 1360 degrees C] about 1435 degrees C and the total time from a room temperature to the end of the soak in a maximum temperature may be till about 20 hours from about 4.5 hours It is related with the approach which will continue from about 0.05 hours to about 18 hours, and consists of maintenance or each process which carries out soak by the maximum temperature. .

[0013] All particle size is the mean particle diameter measured with the sedimentation technique.

[0014] Unless it writes in a separate paragraph, all percents are based on weight.

[0015] Hara The raw material which forms cordierite by the mutual reaction in the case of charge baking is chosen. As an example of such a raw material, talc, calcining talc, a MgO formation component, ulmin acid magnesium spinel, a SiO₂ formation component, an aluminum₂O₃ formation component, a kaolin, a calcining kaolin, and a mullite are mentioned.

[0016] aluminum 2O₃ of various gestalten or when it is calcinated, even if aluminum₂O₃ formation components are any of the chemical species which form aluminum 2O₃, they do not interfere. As an example of an aluminum₂O₃ formation component, an alpha alumina, a gamma alumina, a delta alumina, aluminum (OH)₃, boehmite, pseudo-boehmite, other transition aluminas, etc. are mentioned.

[0017] A MgO formation component means other water-soluble low ingredients, such as Mg (OH)₂ made to convert into MgO the MgO itself or when it is calcinated, MgCO₃, or these combination.

[0018] Silica formation components are a quartz, fused silica, colloidal-silica powder or a sol, and/or a silicon organometallic compound, and do not interfere.

[0019] Preferably, the presentation used for this invention is nominal rating, and becomes substantial from the magnesium oxide from about 12% to 16%, the aluminum oxide from about 33% to 38%, and the silica from about 49% to 54%. The most desirable presentation is nominal rating and becomes substantial from the magnesium oxide from about 12.5% to 15.5%, the aluminum oxide from about 33.5% to 37.5%, and the silica from about 49.5% to 53.5%.

[0020] When that there are few contents, alpha alumina, or aluminum hydroxide of the raw material of that the ***** and heating rate of less than about 1275 degrees C of heating time are more quick, an alpha alumina, or an aluminum hydroxide exists, when the amount of silica powder is min, CTE becomes low at that the particle size is detailed and a list. The reaction of the raw material which forms a desired cordierite phase is promoted by such processing conditions and the property of a raw material. When an isolation silica exists as a raw material, there are few amounts of a spinel raw material preferably. or [however, / that there are few isolation silicas] -- or when are not contained and replacing an alpha alumina or an aluminum hydroxide with spinel, the spinel as a raw material is desirable when reducing CTE. When using silica powder, and/or when the particle size of an alpha alumina or an aluminum hydroxide is coarse, it is effective that ***** and/or soak temperature of a soaking time is especially high. Since mullite powder decreases the desirable orientation of cordierite and also decreases extent of a minute crack, it is desirable to use mullite powder few as a source of supply of aluminum and Si. It is predicted that kyanite or sillimanite (both aluminum₂ SiO₅) carries out behavior like a mullite (aluminum₆Si₂O₁₃) when raising CTE. However, probably, these aluminosilicate raw materials will be useful to decreasing a crack, when it permutes by the kaolin in a batch. Since CTE goes up when crystal orientation and a minute crack decrease for this combination, it makes preferably to use it combining a MgO formation component and a calcining kaolin into the minimum.

[0021] It is useful to use a dispersibility quantity surface area aluminum₂O₃ formation component, when decreasing CTE. A dispersibility quantity surface area aluminum₂O₃ formation component or a source of supply is the specific class of aluminum₂O₃ formation component. Dispersibility means that the aggregate of a very detailed particle breaks and it can distribute to a component particle. High surface area means desirable larger, larger surface area [than about 10m²/g] than about 40m²/g. Even if it offers this component as powder or a sol, it does not interfere. As an example of such powder, boehmite, pseudo-boehmite, a gamma phase alumina, a delta phase alumina, and/or

other so-called transition aluminas are mentioned.

[0022] Although it does not interfere even if it uses various cordierite formation raw materials in case this invention is carried out, quantity $R = 0.253 (\text{Weight [of mullite powder] \%}) + 0.278 (\text{Weight [of SiO}_2 \text{ powder] \%}) + 0.00590 (\text{Weight [of SiO}_2 \text{ powder] \%}) (\text{Weight [of spinel powder] \%}) - 0.0193 (\text{Weight [of SiO}_2 \text{ powder] \%}) (\text{Heating time in maximum temperature}) - 0.348 (\text{Heating time in maximum temperature}) - 0.00237 (\text{Average heating rate from 25 degrees C to 1275 degrees C}) + 0.0736 (\text{Weight [of 2}\alpha \text{ aluminum}_2\text{O}_3 \text{ powder] \%}) (\text{Mean particle diameter of aluminum}_2\text{O}_3 \text{ powder}) + 0.0892 (\text{Weight [of aluminum(OH)}_3 \text{ powder] \%}) - 0.215 (\text{weight [of a dispersibility quantity surface area aluminum}_2\text{O}_3 \text{ formation component] \%}) + 2.392 (\text{mean particle diameter of aluminum(OH)}_3 \text{ powder}) (\log_{10} (1 + (\text{weight [of a MgO formation component] \%}) (\text{weight [of a calcining kaolin] \%})))$

When defining by carrying out, it must be less than about 1.207. The relation to the baking cycle and raw material of CTE is evaluated with reference to the example and drawing 1 which were shown in Tables 1-3.

[0023] In order to attain low CTE by short firing time using less than about 5% of mullite, and less than about 5% of silica powder It is especially related with low CTE and a short baking cycle (defined as quantity R having mentioned above). : with six kinds of following desirable batches -- a (1) talc +MgO formation component + kaolin -- (2) A talc + spinel + kaolin, a (3) talc + spinel + kaolin + calcining kaolin, (4) The aluminum₂O₃ formation component which has the mean particle diameter of 3.0 micrometers or less of talc + kaolin + abbreviation, and/or the specific surface area more than about 3m²/g, (5) The aluminum₂O₃ formation component + calcining kaolin which has the mean particle diameter of 3.0 micrometers or less of talc + kaolin + abbreviation, and/or the specific surface area more than about 3m²/g, The aluminum₂O₃ formation component which has the mean particle diameter of 3.0 micrometers or less of (6) talc +MgO formation component + kaolin + abbreviation, and/or the specific surface area more than about 3m²/g in a list.

[0024] In order that a kaolin may increase the percent of a porosity rate preferably about the second and the fourth combination, it has the particle size of about 3 micrometers at least. However, when a lower porosity rate is desirable, a kaolin does not interfere, even if it has the particle size of less than 3 micrometers.

[0025] The fifth combination is especially desirable because of the availability of these raw materials being high in a list, and cost being cheap for the crack-proof nature under desiccation and baking.

[0026] A calcining kaolin has about 1% of mullite microcrystal at least preferably about the fifth combination. This is deficient in the orientation of cordierite, and in order to make it the high problem of CTE relevant to the kaolin to which it was called tentatively imperfectly not arise certainly, it is the result of performing sufficient calcining. Moreover, and/or the particle size of an aluminum₂O₃ formation component is about 1.5 micrometers or less preferably, the specific surface area is more than about 5m²/g. About 4 micrometers or less of mean particle diameter of talc are about 2.5 micrometers or less more preferably. The percent of a porosity rate increases that talc is more detailed, and the fractionation of pore which was measured with the mercury porosity rate measuring method and which has a diameter between about 0.5 micrometers and about 5.0 micrometers becomes large. These properties are useful to the coating weight of a wash coat, and adhesion. The particle size of a kaolin is about 2 micrometers or less preferably.

[0027] It is desirable that a calcining kaolin has about 1% of the weight of a mullite microcrystal at least about the third combination.

[0028] In the raw material mixture which contains a kaolin and does not contain a MgO formation component, all the all [a part or] may be replaced with a calcining kaolin, and the inclination to break while a raw body calcinates may be decreased. When using a calcining kaolin, a calcining kaolin mainly consists of a particle which has plate-like morphology preferably, and calcining is carried out to forming preferably the extent mullite which is in a former clay particle at temperature high enough. The mullite in a calcining kaolin particle does not increase CTE contrary to the case where a particle mullite exists in raw material mixture.

[0029] A raw material is chosen so that the sum total of K₂O+Na₂O+CaO may become less than about 0.5%.

[0030] A raw material is mixed with the vehicle and shaping assistant which give plastic-shaping

fitness and green strength to a raw material when fabricated by the body. Although an extrusion assistant is a cellulose ether organic binder most typically and lubricant is diglycol stearate or sodium ammonium when fabricating by extrusion, this invention is not limited to these.

[0031] An organic binder organic binder is contributed to the plasticity of mixture for fabricating on a body. The plasticization organic binder by this invention calls a cellulose ether binder. As an example of the typical organic binder by this invention, methyl cellulose, ethyl hydroxyethyl cellulose, hydroxy butyl methyl cellulose, a hydroxymethyl cellulose, the hydroxypropyl methylcellulose, hydroxyethyl methyl cellulose, hydroxy butyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, sodium carboxymethyl celluloses, and such mixture are mentioned. Methyl cellulose and/or a methyl cellulose derivative are suitable especially as organic binders which carry out this invention, and methyl cellulose, hydroxypropyl methylcellulose, or these combination are desirable. The desirable sources of supply of cellulose ether are Methocel A4M obtained from the Dow Chemical Co., F4M, F240, and K75M. Although Methocel A4M is methyl cellulose, Methocel F4M, F240, and K75M are hydroxypropyl methylcellulose.

[0032] The content of an organic binder is from about 3% to about 6% typically based on a raw material.

[0033] A vehicle does not interfere, even if inorganic, i.e., most, consists of water, and it is from about 28% to about 46% exclusively [this] and typically. Or even if a vehicle is organic, it does not interfere. Although it is desirable to use water, if it is a request, it will not interfere, even if it transposes to all or a partial target with a vaporization organic liquid like low-grade alkanol.

[0034] The percentage by weight of an organic binder, a vehicle, and other additives is calculated as what is further added about a raw material.

[0035] Subsequently, mixture is fabricated on a raw body. The desirable shaping approach is based on the extrusion through a die. Even if it performs extrusion using a hydraulic-ram extruding press, a two-step degassing 1 shaft auger machine extruder, or the 2 shaft screw mixer with which the die assembly was attached in the regurgitation edge, it does not interfere. In the latter, in order to generate sufficient pressure to stuff a batch ingredient into a die, a suitable screw member is chosen according to an ingredient and other processing conditions.

[0036] No matter what configuration [convenient size and convenient configuration] the body by this invention may have, it does not interfere. However, this process is suitable for especially manufacture of a cellular monolith object like a honeycomb. Filters, such as a catalyst base material, a diesel particle filter, and a molten-metal filter, and many applications like the core of a heat exchanger are found out by the cellular object.

[0037] Generally, the cel consistency of a honeycomb continues from 235 cels / cm² (about 1500 cels / square inch) by 15 cels / cm² (about 100 cels / square inch). As an example of the honeycomb which is usually used in addition to these, although not limited to below, the thing which has about 94 cels / cm² (about 600 cels / square inch), about 62 cels / cm² (about 400 cels / square inch), or about 47 cels / cm² (about 300 cels / square inch), and the thing which has about 31 cels / cm² (about 200 cels / square inch) are mentioned. Typical wall thickness is about 0.15mm (about 6 mils) about the honeycomb of about 62 cels / cm² (about 400 cels / square inch). Wall (web) thickness continues typically from about 0.1mm by about 0.6mm (from about 4 mils to about 25 mils). For example, objective external size and an objective configuration are controlled by the application, they are controlled by space which can be used for engine size and anchoring in the application of an automobile. The honeycomb which has the cel consistency of about 15 to about 30 cels / cm² (about 100 to about 200 cels / square inch) and about 0.30 to about 0.64mm (about 12 to about 25 mils) wall thickness is suitable for especially the diesel particle filter application. This invention is advantageous especially for the honeycomb which has a very thin wall, for example, the wall below 0.13mm (5 mils). The honeycomb which has the wall thickness of 0.025 to 0.1 mm (1 to 4 mils) especially about the mixture containing the clay whose mean particle diameter in all those diameters is less than 3 micrometers, an alumina, and talc can be manufactured about some of honeycombs with a thinner wall, for example, mixture of this invention.

[0038] subsequently, a raw body -- for example, raw cordierite like oven or dielectric drying -- it is made to dry according to the conventional approach of the body and its function

[0039] Subsequently, the dried body is calcinated under the conditions mentioned above from about

1360 degrees C to the maximum temperature to 1435 degrees C. Although the average heating rate is quite more rapid than a cordierite ceramic, for example, the heating rate usually used for calcinating a honeycomb, the period when the baking schedule which experiences contraction or endothermic reaction has a body is not hindered by it, even if it makes a heating rate slow. It is desirable to follow, for example, to calcinate the body which is 100 degrees C/hour or less in heating rate, and contains talc and a kaolin with the heating rate of 150 degrees C/hour or less in a list between about 950 degrees C and 1150 degrees C (high contraction field) between about 400 degrees C and 550 degrees C (water loss of a kaolin) and between about 800 degrees C and 950 degrees C (water loss of talc). however, a heating rate is accelerated at other periods of a baking schedule -- making -- from about 25 degrees C up to a maximum temperature -- at least -- about 70 degrees C/hour -- and it can consider as the mean velocity of about 200 degrees C/hour at least.

[0040] Subsequently, the calcinated body is cooled to a room temperature in practice for a short time.

[0041] the case where a body is prepared according to the approach of this invention -- this body -- from 25 degrees C up to 800 degrees C -- about 9×10^{-7} to 7×10^{-7} degree C $^{-1}$ -one or less about 6×10^{-7} to 7×10^{-7} degree C CTE is shown preferably.

[0042] Although it is observed that a volume porosity rate continues from about 9% by about 39%, a pore formation agent is added, and even if it increases the volume fractionation of the porosity rate in a baking body, it does not interfere. Central pore size continues by about 28 microns from about 0.2 microns according to the particle size of a raw material, and can be expanded to probably more large pore size.

[0043]

[Example] In order to explain this invention in more detail, a non-limiting example is shown below. All the sections, a part, and a percentage are based on weight, unless it writes in a separate paragraph.

[0044] Table 1 is listing the raw material used for the constituent prepared according to the approach of this invention, and the comparative approach. The baking schedule of an example and the example of a comparison is shown in Table 2, and the physical characteristic of an example and the example of a comparison is shown in Table 3. All the batches were mixed with water, methyl cellulose, and a sodium stearate, and it extruded as a honeycomb which has the diameter of 2.54cm (1 inch), the consistency of 62 cels / cm² (400 cel / square inch), and 0.2mm (8 mils) wall thickness. Furthermore, Table 4 has a "ball-race truck"-like profile, and shows the rapid baking schedule which sinters a full-sized honeycomb without the crack of the consistency of 62 cels / cm² (400 cel / square inch), and the size of the 7.6cmx11.4cmx10.1cm die length (3 inch x4.5 inch x4 inch) which has 0.13mm (5 mils) wall thickness. All the honeycombs were calcinated in the electric heat furnace. Although baking longer than about 40 hours was performed in the silicon carbide "globar" furnace, other baking was altogether performed in the furnace equipped with the molybdenum-disilicide heating element. The rapid baking cycle of this invention is suitable for especially baking by baking or microwave sintering in a roller hearth furnace.

[0045] The thermal expansion of the example of this invention listed in Table 3 and the example of a comparison and the limit equation about a raw material cohere. That is, the value of R is larger than 1.207 about all the examples of a comparison that are less than 1.207 and have a baking cycle in from 4.5 hours before 20 hours about all examples. Thermal expansion was measured in the parallel direction to the die length of the open channel in a honeycomb ceramic.

[0046] The combination examples 1-5 of the raw material containing spinel show that the low body of especially CTE is obtained, when a raw material consists of a talc + spinel + kaolin. It is useful to use spinel detailed as a source of supply of an alpha alumina or an aluminum hydroxide, and the aluminum of an addition instead of aluminum (OH)₃, when promoting that a minute crack is formed in the baking inside of the body.

[0047] If the mixture of spinel powder and silica powder is calcinated in less than 20 hours, since the amount of unreacted spinel and a cristobalite is superfluous, the examples 6 and 7 of a comparison show that high CTE is observed especially. However, if the example 8 of a comparison calcinates the combination of this raw material in a long cycle so that sufficient time amount for a raw material to react may be established, it shows that the body which has less than -one 9×10^{-7} to 7×10^{-7} degree C CTE

can be formed.

[0048] The combination examples 9, 10, 12, 14, and 15 of the raw material containing a kaolin +MgO formation component show that the body of this invention with especially low CTE is observed, when a raw material consists of talc + kaolin +MgO or a magnesia formation component like $Mg(OH)_2$. Even if the mean particle diameter of a kaolin and a magnesia formation component has reached the large range, it does not interfere. that there are no aluminum content sources of supply other than a kaolin has few amounts of the second phase of high CTE -- ***** with proof -- it is useful, when promoting objective reactivity and forming cordierite like. It is shown that the examples 11 and 13 of a comparison have high CTE in order that the minute crack produced from the long mutual reaction between a kaolin while heating the body, and a MgO formation component may decrease, when the body formed from the combination of these raw materials is calcinated in a baking cycle longer than 20 hours.

[0049] Since there are comparatively few amounts of silica powder required to supply the silicon of an addition required to form cordierite, the example 16 shows that the body of this invention is obtained, when a raw material consists of MgO+ kaolin + silica powder. The example 17 of a comparison shows that high CTE is obtained, if the combination of this raw material is calcinated in a cycle longer than about 20 hours.

[0050] It is shown that the body of this invention can form an example 18 from the mixture of MgO+ kaolin + alumina + silica powder. However, since the amount of the silica powder needed increases and the amount of the second residual phase with high CTE also increases when a certain amount of kaolin is replaced with an alumina formation component, CTE is not low about 16 example. The example 19 of a comparison shows that larger CTE than 9×10^{-7} degree C⁻¹ is obtained, if the combination of this raw material is calcinated in a cycle longer than about 20 hours.

[0051] It is shown irrespective of whether the body with which the examples 20-23 of a combination comparison of the raw material containing a calcining kaolin +MgO formation component were formed from the talc +MgO+ kaolin + calcining kaolin calcinates them in the quick cycle or the cycle longer than 20 hours of less than 20 hours in spite of the fact of having only the second phase of high CTE with such all very little bodies that expansion is large. The combination with a MgO formation component or a glow kaolin is harmful at especially the point of decreasing the orientation and the minute crack of a cordierite crystal required for low CTE.

[0052] As for the examples 24 and 25 of a comparison, the combination of the MgO+ calcining kaolin + silica powder with which a kaolin does not exist shows similarly that a high CTE body arises in a quick or long baking cycle.

[0053] It is shown that the combination example 26 of the raw material containing a MgO formation component + alumina or MgO formation component +aluminum (OH)₃ can form the body of this invention into a batch from the simple mixture of oxide MgO+ alumina +SiO₂ which does not contain a talc, kaolin, or calcining kaolin, either. In such a body, in order to offset a lot of silica powder, it is required for both a magnesia and an alumina to be the things of a detailed particle size, and although less than $-one \times 10^{-7}$ degree C CTE is obtained, a baking cycle longer than about 10 hours is required. Since a lot of second phases of high CTE exist when a baking cycle is less than 10 hours, the examples 27 and 28 of a comparison show that less than $-one \times 10^{-7}$ degree C CTE is. not obtained in the combination of this raw material.

[0054] The examples 29-31 of a comparison show that the second unreacted phase exists superfluously and CTE becomes larger than about 9×10^{-7} degree C⁻¹ with the combination of a coarse magnesium hydroxide, the aluminum-hydroxide powder of a middle particle size, and a lot of silica powder when it calcinates in the cycle from about 4.8 hours to 14.7 hours. The example 32 of a comparison shows that the body which has less than $-one \times 10^{-7}$ degree C CTE can be formed, if the combination of this raw material is calcinated to the conventional long schedule of about 54 hours.

[0055] When all raw materials are the things of a detailed particle size and a baking cycle is less than 20 hours, the combination examples 33-35 of the raw material containing a talc + kaolin + alumina formation component, and 37-39 show that low expansion can be attained by the body created from the talc + kaolin + alumina. Preferably, a baking cycle is longer than about 8 hours in order to promote a reaction with the talc of an alumina, and a kaolin. The examples 36 and 40 of a

comparison show that CTE becomes large rather than 9×10 to 7 degree C -1 , when a baking cycle is longer than 20 hours. This is produced when both calcinate such a body with the later conventional heating rate in the body containing the talc and the kaolin which have a detailed particle size, and a minute crack decreases.

[0056] Examples 41 and 42 show that talc is coarse, and low CTE is similarly obtained about the body of the talc + kaolin + alumina calcinated for 20 hours when a kaolin and an alumina are detailed.

[0057] coarse talc + to which, as for examples 43 and 44, 5% of detailed silica powder was added -- detailed kaolin + -- it is shown about the mixture of a detailed alumina that the body of this invention is obtained.

[0058] Examples 45 and 46 show that the body of this invention with especially low CTE is obtained, when an alumina formation component is supplied as dispersibility AlOOH powder with very large surface area in the mixture of talc + kaolin + AlOOH .

[0059] The example 47 shows further that the body of low this invention of CTE can be carried out about the mixture of a talc + kaolin + alumina even when both talc and a kaolin are coarse supposing an alumina is still detailed.

[0060] talc + kaolin + which calcinated examples 48 and 49 for less than 20 hours -- about the body of a detailed alumina, even when the mean particle diameter of talc is much smaller than the mean particle diameter of a kaolin, it is shown that very low CTE is obtained.

[0061] About the body of a talc + kaolin + alumina, when the mean particle diameter of an alumina is about 4.5 micrometers, they can still obtain the body of this invention, but although examples 50 and 51 have the same combination of talc and a kaolin, in order to attain the example 42 and the expansion low [about 47] by which the alumina was created by more detailed combination, they show that the soaking time in a maximum temperature needs to be more long.

[0062] the combination examples 52-85 of the raw material containing a talc + kaolin + calcining kaolin + aluminum 2O_3 formation component -- talc + -- detailed kaolin + -- the body of this invention can be prepared from a detailed alumina + calcining kaolin, and at least, since detailed, the mean particle diameter of talc shows about about 1.6-micrometer thing which is not interfered even if it continues by the magnitude of about about 6.1 micrometers at least. With the talc which has the mean particle diameter of less than about 3 micrometers, the body which has the especially narrow pore size distribution of a before [from 0.5 micrometers / 5.0 micrometers] is obtained.

[0063] The example 86 shows that the body of this invention with especially low expansion is obtained, when the high surface area AlOOH powder of dispersibility is supplied as an alumina formation component. Such a body has especially the large include angle of the alignment of a cordierite crystal with the c-axis in the flat surface of a cell wall again.

[0064] examples 87-92 -- talc + kaolin + calcining kaolin + -- about coarse alumina + silica powder, when the baking cycle time is longer than about 10 hours, it is shown that the body of this invention is obtained. However, the examples 93-96 of a comparison show that larger CTE than about 9×10 to 7 degree C -1 is obtained with the combination of such a raw material, when a baking cycle is less than about 10 hours.

[0065] talc with detailed examples 97 and 100 and examples 98 and 101 of a comparison -- coarse alumina + -- it is coarse, or when using combining a detailed kaolin + calcining kaolin, if a baking cycle is longer than about 13 hours, it is shown that the body of this invention is obtained. The examples 99 and 102 of a comparison show that CTE becomes larger than about 9×10 to 7 degree C -1 by the late heating time adopted as the conventional baking cycle about the body created from the combination of these raw materials.

[0066] talc + with a soaking time [required for the combination examples 103 and 104 and the example 105 of a comparison containing talc + aluminum 2O_3 formation component + silica powder of a raw material to attain less than -one 9×10 to 7 degree C CTE] longer than the soaking time about a kaolin content batch with few contents of silica powder which does not contain a kaolin or a calcining kaolin also although kicked -- detailed alumina + -- it is shown that the body of this invention can be manufactured from the mixture of a detailed silica.

[0067] talc + with the detailed body of this invention with CTE especially low [an example 106] -- being obtained from the combination of detailed alumina + silica powder is shown.

[0068] the examples 107 and 108 of a comparison -- talc + -- the body created from coarse alumina + silica powder has a coarse alumina, when firing time is less than about 20 hours, and it shows not having less than -one about 9×10 to 7 degree C CTE, since there are many amounts of silica powder and the second phase of a residual exists so much. With the combination of this raw material, the example 109 of a comparison shows that a low CTE body is obtained, when firing time is longer.

[0069] The examples 110 and 111 of a combination comparison of the raw material containing mullite powder show that the body which has larger CTE than 9×10 to 7 degree C -1 in both the cycle of 7.2 hours and the cycle of 63 hours is obtained with the combination of talc + mullite powder + silica powder. The examples 112 and 113 of a comparison show that larger CTE than about 9×10 to 7 degree C -1 is obtained about the combination of the same raw material with which some mullite powder was calcinated for 7.2 hours or 63 hours which is replaced with an alumina and additional silica powder. It is not about all four of these examples of a comparison as a result of the residual phase of high expansion [high CTE] with few [namely,] amounts of the second phase. Instead, high expansion is because a minute crack hardly exists in the body created from the combination of the raw material containing a lot of mullite powder.

[0070] The example examples 114-117 (Table 4) of a honeycomb with larger size prove that a honeycomb full-sized to the adjusted quick baking schedule can be sintered by decreasing the heating rate between dehydration (450 to 550 degree C) of a kaolin, dehydration (800 to 950 degree C) of talc, and temperature spacing of contraction (950 to 1150 degree C). The batch presentation of No. 25 of Table 1 was used for these examples. The dimension of a honeycomb is mentioned above about a ball-race truck profile object. The body without the crack which has CTE (800 degrees C) of 4.95×10 to 7 degree C -1 was manufactured in the baking cycle of 8.2 hours. The modulus of rupture about a shaft cellular rod was about 2.75 MPa(s) (about 400 psi(s)), and elastics modulus were about 5.6 GPa(s) (about 0.81 Mpsi(s)). The calculated thermal shock parameter = MOR/(E) A(CTE) was 1010 degrees C. Thus, it is predicted that the cordierite object quickly calcinated according to the approach of this invention maintains the outstanding thermal shock resistance.

[0071] Although this invention has been indicated in the detail about the specific example for explanation, it should not think that this invention is limited to them, but you may use in others and a format, without deviating from the pneuma and the claim of this invention.

[0072]

[Table 1]

表1
実施例および比較例で用いた原料の重量百分率と平均粒径

組成 番号	重量パーセントで表したバッチ組成 (カッコ内はミクロンで表した平均粒径)									
	外分	MgO	Mg(OH) ₂	MgAl ₂ O ₄	カオリン	か焼 カオリン	タリト	アルミナ	AlOOH (180m ² /g)	Al(OH) ₃
1	29.3(6.1)			11.0(1.0)	59.8(0.4)					
2	29.3(6.1)			11.0(1.0)	59.8(0.9)					
3	29.3(6.1)			11.0(1.0)	59.8(7.4)					
4				48.6(1.0)						51.4(4.6)
5	14.3(6.1)	7.6(0.8)			78.1(0.9)					
6	13.9(6.1)		10.7(6.5)		75.5(0.9)					
7	13.9(6.1)		10.7(6.5)		75.5(7.4)					
8		12.3(0.8)			78.6(7.4)					9.2(4.6)
9		12.5(0.8)			67.9(0.9)			4.7(0.4)		14.9(4.6)
10	15.3(1.6)	8.2(0.8)			33.4(0.9)	43.1(1.6)				
11	15.3(6.1)	8.2(0.8)			33.4(0.9)	43.1(1.6)				
12		13.8(0.8)				76.0(1.6)				10.3(4.6)
13		13.8(0.8)						35.1(0.4)		51.1(4.6)
14			16.0(6.5)						43.0(3.0)	41.0(4.6)
15	39.6(2.1)				47.1(0.3)			13.3(0.4)		
16	39.6(2.1)				47.1(0.9)			13.3(0.4)		
17	39.6(6.1)				47.1(0.3)			13.3(0.4)		
18	39.6(6.1)				47.1(0.9)			13.3(0.4)		
19	40.2(6.1)				37.1(0.9)			17.8(0.4)		
20	38.2(6.1)				45.5(0.9)				16.3	5.0(0.6)
21	39.6(6.1)				47.1(7.4)			13.3(0.4)		
22	39.6(1.6)				47.1(7.4)			13.3(0.4)		
23	39.6(6.1)				47.1(0.9)			13.3(4.5)		
24	39.6(6.1)				47.1(7.4)			13.3(4.5)		

[0073]

[Table 2]

表 1 (続き)
実施例および比較例で用いた原料の重量百分率と平均粒径

重量パーセントで表した成分組成 (カッコ内はミクロンで表した平均粒径)											
組成 番号	カルカ	MgO	Mg(OH) ₂	MgAl ₂ O ₄	セリウム	カ 焼 セリウム	ムライト	アルミナ	AlOOH (180nm ² /g)	Al(OH) ₃	シリカ
25	40.8(6.1)				14.8(0.9)	30.8(1.6)		13.7(0.4)			
26	40.9(4.2)				12.8(0.9)	32.6(1.6)		13.7(0.4)			
27	40.9(3.4)				12.8(0.9)	32.6(1.6)		13.7(0.4)			
28	40.9(2.2)				12.8(0.9)	32.6(1.6)		13.7(0.4)			
29	40.9(1.6)				12.8(0.9)	32.6(1.6)		13.7(0.4)			
30	40.0(1.6)				14.0(0.9)	29.0(1.6)			17.1		
31	40.7(6.1)				15.4(7.4)	26.4(1.6)		15.4(4.5)			2.0(4.6)
32	40.9(1.6)				12.8(7.4)	32.6(1.6)		13.7(4.5)			
33	40.9(1.6)				12.8(0.9)	32.6(1.6)		13.7(4.5)			
34	42.4(6.1)							34.2(0.4)			23.5(4.6)
35	42.4(1.6)							34.2(0.4)			23.5(4.6)
36	42.4(5.1)							34.2(4.5)			23.5(4.6)
37	42.4(6.1)						47.6(2.6)				10.1(4.6)
38	42.4(6.1)						40.5(2.6)	5.1(0.4)			12.1(4.6)

[0074]

[Table 3]

表 2
実施した焼成スケジュール

実施番号	組成番号	実施の種類	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	1275℃での 均熱時間 (時間)	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	最高均熱温度 (℃)	最高温度での 均熱時間 (時間)	サイクル時間* (時間)
1	1	本発明	200	0	200	1410	5	11.9
2	1	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
3	2	本発明	200	0	200	1410	5	11.9
4	2	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
5	3	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
6	4	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
7	4	比較例	625	0	200	1410	12	14.7
8	4	比較例	40	0	14	1430	10	52.3
9	5	本発明	200	0	200	1410	5	11.9
10	5	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
11	5	比較例	40	0	14	1430	10	52.3
12	6	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
13	6	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
14	7	本発明	200	0	200	1410	5	11.9
15	7	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
16	8	本発明	625	0	625	1410	6	7.2
17	8	比較例	50	0	50	1410	8	36.7
18	9	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
19	9	比較例	40	0	14	1430	10	52.3
20	10	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
21	10	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
22	11	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
23	11	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
24	12	比較例	625	0	625	1410	5	7.2

* 室温から、最高温度での均熱の終りまでの焼成スケジュールの期間

[0075]

[Table 4]

表 2 (続き)
実施した焼成スケジュール

実施番号	組成番号	実施の種類	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	1275℃での 均熱時間 (時間)	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	最高均熱温度 (℃)	最高温度での 均熱時間 (時間)	サイクル時間*
26	12	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
26	13	本発明	625	0.25	1620	1414	10	12.3
27	13	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
28	13	比較例	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
29	14	比較例	625	0.25	1620	1415	2.5	4.8
30	14	比較例	625	0.25	1620	1415	5	7.3
31	14	比較例	625	0	200	1410	12	14.7
32	14	比較例	40	0	14	1430	10	52.3
33	15	本発明	625	0.25	1620	1414	10	12.3
34	15	本発明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
35	15	本発明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
36	15	比較例	50	0	50	1410	8	35.7
37	16	本発明	625	0.25	1620	1414	10	12.3
38	16	本発明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
39	16	本発明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
40	16	比較例	50	0	50	1410	8	35.7
41	17	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
42	18	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
43	19	本発明	200	0	200	1410	5	11.9
44	19	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
45	20	本発明	200	0	200	1410	5	11.9
46	20	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
47	21	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
48	22	本発明	200	0	200	1410	12	18.9

* 室温から、最高温度での均熱の終りまでの焼成スケジュールの期間

[0076]

[Table 5]

表 2 (続き)
実施した焼成スケジュール

実施番号	組成番号	実施の種類	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	1275℃での 均熱時間 (時間)	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	最高均熱温度 (℃)	最高温度での 均熱時間 (時間)	サイクル時間*
49	22	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
50	23	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
51	24	本発明	625	0	200	1410	12	14.7
52	25	本発明	200	0	200	1410	12	18.9
53	25	本発明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
54	25	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
55	25	本発明	1200	0	50	1410	2.5	6.2
56	25	本発明	1500	0	1500	1410	5	5.9
57	25	本発明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
58	25	本発明	625	0	625	1410	2.5	4.7
59	26	本発明	200	0	200	1410	12	18.9
60	26	本発明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
61	26	本発明	625	0	625	1414	5	7.2
62	26	本発明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
63	26	本発明	625	0	625	1414	2.5	4.7
64	27	本発明	200	0	200	1410	12	18.9
65	27	本発明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
66	27	本発明	625	0	625	1414	5	7.2
67	27	本発明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
68	27	本発明	625	0	625	1414	2.5	4.7
69	28	本発明	200	0	200	1410	12	18.9
70	28	本発明	212	0	200	1410	1.7	8.3
71	28	本発明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
72	28	本発明	625	0	625	1414	5	7.2

* 室温から、最高温度での均熱の終りまでの焼成スケジュールの期間

[0077]

[Table 6]

表 2 (続き)
実施した焼成スケジュール

実施番号	組成番号	実施の種類	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	1275℃での 均熱時間 (時間)	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	最高均熱温度 (℃)	最高温度での 均熱時間 (時間)	サイクル時間*
73	28	本発明	1200	0	50	1410	2.5	6.2
74	28	本発明	1500	0	1500	1410	5	5.9
75	28	本発明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
76	28	本発明	625	0	625	1410	2.5	4.7
77	29	本発明	200	0	200	1410	12	18.9
78	29	本発明	163	0	200	1410	1.7	10.0
79	29	本発明	212	0	200	1410	1.7	8.3
80	29	本発明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
81	29	本発明	625	0	625	1414	5	7.2
82	29	本発明	1200	0	50	1410	2.5	6.2
83	29	本発明	1500	0	1500	1410	5	5.9
84	29	本発明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
85	29	本発明	625	0	625	1414	2.5	4.7
86	30	本発明	153	0	200	1410	1.7	10.0
87	31	本発明	625	0.25	1620	1425	15	17.3
88	31	本発明	625	0	200	1410	12	14.7
89	31	本発明	625	0.25	1620	1425	11	13.3
90	31	本発明	625	0.25	1620	1438	10	12.4
91	31	本発明	625	0.25	1620	1414	10	12.3
92	31	本発明	625	0.25	1620	1400	10	12.3
93	31	比較例	625	0.25	1620	1400	6	8.3
94	31	比較例	625	0.25	1620	1414	5	7.3
95	31	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
96	31	比較例	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8

* 室温から、最高温度での均熱の終りまでの焼成スケジュールの期間

[0078]

[Table 7]

表 2 (続き)
実施した焼成スケジュール

実施番号	組成番号	実施の種類	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	1275℃での 均熱時間 (時間)	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	最高均熱温度 (℃)	最高温度での 均熱時間 (時間)	サイクル時間*
97	32	本発明	625	0	200	1410	12	14.7
98	32	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
99	32	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
100	33	本発明	625	0	200	1410	12	14.7
101	33	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
102	33	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
103	34	本発明	200	0	200	1410	12	18.9
104	34	本発明	625	0	200	1410	12	14.7
105	34	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
106	35	本発明	200	0	200	1410	12	18.9
107	35	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
108	35	比較例	625	0	200	1410	12	14.7
109	36	比較例	40	0	14	1430	10	52.3
110	37	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
111	37	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
112	38	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
113	38	比較例	25	0	25	1410	8	63.4

* 室温から、最高温度での均熱の終りまでの焼成スケジュールの期間

[0079]

[Table 8]

表 3
焼成した実施例および比較例の特性

実施 番号	組成 番号	平均 (10^{-7}°C^{-1}) (25-800°C)	XRD I比	計算した 「R」の値	残留相			多孔測定				
					% ムライト	% アルミナ	% 尖晶石	多孔率 容積%	総細孔容積 (cm^3/g)	中央細孔径 (μm)	0.5 μm と5.0 μm との間の 総多孔率%	10 μm より 大きい 総多孔率%
1	1	3.0		-2.21	1.6	0.0	2.3	16.1	0.0777	0.6	2.3	48.3
2	1	2.0	0.85	-3.22	1.7	0.0	2.8	9.4	0.0410	0.4	4.9	33.4
3	2	1.8		-2.21	2.0	0.0	3.3	8.4	0.0404	0.4	16.6	8.4
4	2	0.5	0.87	-3.22	1.9	0.0	4.0	12.3	0.0557	0.7	16.9	42.4
5	3	4.3	0.83	-3.22	1.4	0.0	3.0	25.3	0.1370	10.2	3.6	51.7
6	4	31.2		20.85	0.0	0.0	20.8	14.1	0.0649	1.8	36.2	27.6
7	4	15.7		11.47	0.0	0.0	10.2	21.5	0.1080	1.8	61.1	23.1
8	4	5.2	0.81	適用できず	0.0	0.0	4.4					
9	5	5.0		-2.21	0.6	0.0	0.5	23.7	0.1252	2.8	45.2	21.9
10	5	3.2	0.69	-3.22	0.8	0.0	1.5	18.0	0.0881	5.4	17.3	32.9
11	5	10.4	0.73	適用できず	0.8	0.0	0.0					
12	6	4.8	0.82	-3.22	0.9	0.0	0.0	17.4	0.0865	3.1	14.3	27.1
13	6	16.1	0.67	適用できず	1.5	0.0	0.0	20.4	0.1115	2.3	31.7	31.8
14	7	8.5	0.78	-2.21	1.4	0.0	0.3	27.0	0.1542	5.4	41.8	21.6
15	7	3.9	0.77	-3.22	1.3	0.0	1.2	22.6	0.1173	8.7	8.1	41.9
16	8	6.2	0.79	-1.56	1.1	0.0	1.8	30.4	0.1781	5.8	32.4	17.2
17	8	18.5	0.45	適用できず	1.5	0.0	0.0	37.4	0.2454	2.6	81.2	11.5
18	9	8.9		-0.38	2.4	0.5	2.3	32.4	0.1967	5.5	40.1	15.5
19	9	13.0	0.71	適用できず	1.9	0.0	0.8					
20	10	12.2		2.88	1.0	0.0	0.0	36.8	0.2420	1.9	94.9	3.6
21	10	16.9	0.67	適用できず	1.5	0.0	0.0	38.9	0.2569	1.4	95.1	4.0
22	11	9.8		2.88	0.8	0.0	0.7	35.8	0.2298	3.4	68.3	14.6
23	11	11.2	0.73	適用できず	0.8	0.0	0.0	37.6	0.2400	1.5	89.9	7.0
24	12	13.1		5.87	1.4	0.0	0.0	28.3	0.1594	2.0	89.6	6.1

[0080]
[Table 9]

表 3 (続き)
焼成した実施例および比較例の特性

実施 番号	組成 番号	平均 (10^{-7}°C^{-1}) (25-800°C)	XRD I比	計算した 「R」の値	残留相			多孔測定				
					% ムライト	% アルミナ	% 尖晶石	多孔率 容積%	総細孔容積 (cm^3/g)	中央細孔径 (μm)	0.5 μm と5.0 μm との間の 総多孔率%	10 μm より 大きい 総多孔率%
25	12	16.9	0.71	適用できず	1.6	0.0	0.0	22.6	0.1204	1.8	86.0	9.1
26	13	7.5		0.42	0.0	0.0	3.0					
27	13	14.6		7.09	0.8	0.0	8.3	10.8	0.0486	0.5	33.5	11.7
28	13	19.8		10.42	0.0	0.0	9.0					
29	14	25.7		18.58	1.7	0.7	14.1					
30	14	20.4		15.73	2.2	0.0	10.7					
31	14	19.5		7.75	1.0	0.0	5.4	39.1	0.2630	7.8	2.1	23.7
32	14	5.2		適用できず								
33	15	2.5		-4.55	2.0	0.0	0.9					
34	15	4.6		-2.81	2.0	0.9	1.3	10.5	0.0476	0.3	5.9	19.3
35	15	5.6		-1.94	1.5	0.9	1.7	10.4	0.0472	0.3	7.0	18.9
36	15	9.8	0.79	適用できず	0.8	0.6	1.6	9.8	0.0451	0.2	20.4	8.6
37	16	3.0		-4.55	1.2	1.1	1.2					
38	16	6.2		-2.81	1.7	1.6	1.2	13.8	0.0850	0.3	22.8	14.8
39	16	8.5		-1.94	2.1	1.4	1.6	11.8	0.0552	0.2	16.5	7.1
40	16	11.3	0.78	適用できず	1.0	0.9	1.3	12.6	0.0598	0.9	68.7	5.4
41	17	6.4		-2.83	3.3	1.4	2.9	18.6	0.0902	27.8	8.6	76.3
42	18	5.0		-2.83	3.1	0.6	2.6	22.2	0.1132	15.5	6.0	79.7
43	19	2.9		-0.78	3.0	0.7	2.1	23.1	0.1232	9.4	5.8	44.1
44	19	4.5	0.87	-1.79	2.3	0.6	3.2	23.3	0.1206	14.2	7.1	72.5
45	20	0.7		-5.72	1.3	0.0	1.3	17.3	0.0849	8.2	14.3	39.3
46	20	1.2	0.87	-6.73	2.5	0.0	1.4	15.0	0.0703	3.1	19.6	48.6
47	21	3.8	0.87	-2.83	2.7	0.0	2.4	26.0	0.1381	13.8	1.2	82.5
48	22	3.2		-4.26	1.7	0.0	1.5	30.0	0.1764	3.2	88.5	6.2

[0081]
[Table 10]

表3 (続き)
焼成した実施例および比較例の特性

実施 番号	組成 番号	平均 (10^{-3}°C^{-1}) (25-800°C)	XRD I比	計算した 「R」の値	残留相			多孔測定				
					% ムライト	% アムニ	% 尖晶石	多孔率 容積%	総細孔容積 (cm^3/g)	中央細孔径 (μm)	0.5 μm と5.0 μm との間の 総多孔率%	10 μm より 大きい 総多孔率%
49	22	3.6	0.83	-2.83	1.9	0.0	2.5	23.1	0.1245	4.6	61.0	6.1
50	23	5.9		1.18	2.7	0.0	3.4	25.5	0.1365	16.0	0.3	89.6
51	24	5.7		-1.25	2.3	0.0	2.1	33.3	0.2055	13.0	2.0	73.0
52	25	1.0		-4.23	1.6	0.0	0.0	23.2	0.1246	7.9	13.6	35.7
53	25	2.7		-2.8	2.6	0.0	1.9	23.3	0.1227	13.3	0.0	70.3
54	25	3.9		-2.8	2.2	0.0	1.4					
55	25	2.3		-3.29	1.9	0.0	1.3	20.9	0.1101	7.0	24.6	34.8
56	25	4.3		-4.87	2.1	0.0	1.6	11.2	0.0505	17.0	8.7	56.4
57	25	4.5		-1.93	2.1	0.0	1.9	21.3	0.1098	12.6	0.2	66.9
58	25	5.8		-1.93	2.2	0.0	2.7					
59	26	5.8		-4.23	2.8	0.0	0.0	25.2	0.1404	4.8	48.4	17.8
60	26	6.3	0.83	-2.8	1.9	0.0	0.8	23.5	0.1258	8.6	9.6	38.0
61	26	5.3		-2.8	3.2	0.0	0.7	24.6	0.1307	7.4	9.6	30.5
62	26	7.7	0.84	-1.93	2.3	0.0	1.0	23.9	0.1290	8.1	9.4	34.7
63	26	6.0		-1.93	2.3	0.0	1.2	23.3	0.1242	7.7	9.7	31.7
64	27	6.9		-4.23	2.4	0.0	0.0	30.7	0.1738	2.8	92.5	3.3
65	27	6.2	0.84	-2.8	2.1	0.5	1.2	29.0	0.1654	4.0	72.3	10.9
66	27	5.8		-2.8	1.3	0.0	1.2	29.4	0.1677	4.1	70.7	10.3
67	27	8.0	0.84	-1.93	1.7	0.0	1.2	28.6	0.1630	3.9	76.7	7.7
68	27	6.7		-1.93	2.0	0.0	1.6	29.2	0.1679	3.9	73.9	10.1
69	28	5.8		-4.23	2.9	0.0	0.0	32.1	0.1966	2.7	93.1	3.4
70	28	5.6	0.86	-0.67	1.9	0.0	1.8	30.6	0.1756	3.0	87.4	5.6
71	28	5.3	0.84	-2.8	2.5	0.5	1.2	29.7	0.1710	3.8	74.9	9.2
72	28	4.5		-2.8	2.1	0.0	1.2	30.2	0.1734	3.9	72.2	10.0

[0082]

[Table 11]

表3 (続き)
焼成した実施例および比較例の特性

実施 番号	組成 番号	平均 (10^{-3}°C^{-1}) (25-800°C)	XRD I比	計算した 「R」の値	残留相			多孔測定				
					% ムライト	% アムニ	% 尖晶石	多孔率 容積%	総細孔容積 (cm^3/g)	中央細孔径 (μm)	0.5 μm と5.0 μm との間の 総多孔率%	10 μm より 大きい 総多孔率%
73	28	4.3		-3.29	2.9	0.0	1.9	28.1	0.1572	3.2	80.5	10.6
74	28	4.8		-4.87	2.8	0.0	1.4	26.1	0.1399	5.5	42.0	22.4
75	28	6.2	0.85	-1.93	2.1	0.0	1.6	29.8	0.1710	3.8	76.6	8.2
76	28	6.1		-1.93	2.7	0.0	2.5	31.0	0.1813	3.8	73.6	9.9
77	29	6.3		-4.23	2.8	0.0	0.5	33.6	0.1993	2.3	96.7	2.2
78	29	7.1		-0.55								
79	29	5.6	0.85	-0.67	2.1	0.0	1.3	30.1	0.1721	2.0	96.8	2.2
80	29	5.4	0.84	-2.8	1.8	0.0	1.4	29.4	0.1670	2.8	93.1	4.6
81	29	3.6		-2.8	1.9	0.0	1.6	29.6	0.1693	2.8	89.5	6.8
82	29	2.8		-3.29	3.6	0.0	1.5	26.1	0.1447	2.7	87.6	9.5
83	29	3.6		-4.87	2.3	0.3	1.8	23.7	0.1294	3.5	76.3	15.7
84	29	5.8	0.86	-1.93	2.1	0.0	1.6	30.2	0.1731	2.9	90.4	6.4
85	29	5.2		-1.93	2.0	0.0	2.0	29.8	0.1653	2.9	89.8	7.3
86	30	2.2	0.90	-4.67	1.0	0.0	1.4	17.5	0.0860	1.2	71.5	14.1
87	31	7.3		-1.62	2.1	0.0	0.4	34.0	0.2099	13.1	0.06	80.2
88	31	5.1		-0.48	3.5	0.0	1.7	35.5	0.2212	12.1	1.90	67.3
89	31	6.9		-0.08	2.1	0.0	0.5					
90	31	4.7		0.31	2.7	0.0	0.7					
91	31	6.9		0.31	2.7	0.0	1.2					
92	31	8.6		0.31	1.9	0.0	1.9					
93	31	11.8		1.86	1.8	0.0	3.3					
94	31	10.2		2.24	2.8	0.0	2.8	36.6	0.2249	14.0	0.0	79.7
95	31	11.1		2.24	2.8	0.0	3.7					
96	31	12.0		3.21	2.6	0.0	4.1					

[0083]

[Table 12]

表 3 (続き)
焼成した実施例および比較例の特性

実施 番号	組成 番号	平均 (10 ⁻³ °C ⁻¹) (25-800°C)	XRD I比	残留相			多孔測定					
				計算した 「B」の値	% ムライト	% γ-Al ₂ O ₃	% 尖晶石	多孔率 容積%	総細孔容積 (cm ³ /g)	中央細孔径 (nm)	0.5μmと5.0μm との間の 総多孔率%	10μmより 大きい 総多孔率%
97	32	8.1		-1.12	3.2	0.0	2.1	38.9	0.2633	7.5	14.5	18.9
98	32	11.8		1.32	2.6	0.0	3.5	38.0	0.2474	8.6	8.4	38.3
99	32	10.5	0.84	適用できず	1.8	0.0	0.5	44.6	0.3249	3.1	91.5	6.6
100	33	8.2		-1.12	3.7	0.0	0.9	33.8	0.2081	4.3	70.8	6.0
101	33	11.9		1.32	2.6	0.0	1.9	34.4	0.2179	4.3	71.6	9.2
102	33	10.3	0.82	適用できず	2.3	0.0	0.0	37.6	0.2400	1.5	89.9	7.0
103	34	6.7		-2.55	1.0	0.5	3.3	27.8	0.1561	7.6	7.0	24.7
104	34	6.2		-3.56	0.0	0.0	11.5	24.8	0.1327	9.7	1.1	44.5
105	34	18.4		2.05	0.5	0.7	7.5	24.4	0.1318	10.2	3.1	50.8
106	35	1.9		-2.55	0.9	0.0	1.6	31.2	0.1924	2.5	90.0	6.5
107	36	22.7		12.37	0.5	1.6	9.7	30.9	0.1787	22.0	0.0	99.7
108	36	13.9		6.76	0.0	0.6	6.8	32.2	0.1869	18.7	0.1	99.0
109	36	4.2	0.87	適用できず	1.3	0.0	1.8					
110	37	18.1		10.65	2.1	0.0	1.9	36.9	0.2402	0.9	4.5	47.2
111	37	16.6	0.73	適用できず	1.8	0.0	1.5	35.7	0.2329	5.9	35.7	16.8
112	38	17.2		9.37	1.8	0.0	1.9	37.0	0.2352	10.0	5.7	49.9
113	38	15.8	0.74	適用できず	2.2	0.0	1.5	33.8	0.2119	6.0	34.6	23.2

[0084]

[Table 13]

表 4
フルサイズのセラミックハニカム体の亀裂への様々な焼成スケジュールの影響

実施 番号	加熱時間 25-450 $^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{時間}$)	加熱時間 450-550 $^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{時間}$)	加熱時間 550-800 $^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{時間}$)	加熱時間 800-950 $^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{時間}$)	加熱時間 950-1150 $^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{時間}$)	加熱時間 1150-1275 $^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{時間}$)	1275 $^{\circ}\text{C}$ での 均熱時間 (時間)	加熱時間 1275-1410 $^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{時間}$)	平均加熱速度 25-1410 $^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{時間}$)	全サイクル 時間 (時間)	表皮 の 亀裂	頂面 の 亀裂	底面 の 亀裂
114	625	625	625	625	625	625	0.25	540	554	5.0	相当	僅か	相当
115	581	581	581	175	175	500	0.25	540	339	6.6	中位	僅か	僅か
116	567	100	600	175	175	500	0.25	540	282	7.4	中位	なし	なし
117	567	100	600	100	133	520	0.00	540	245	8.2	なし	なし	なし

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The graph of the CTE pair baking cycle time about the body manufactured from the combination of various raw materials

[Translation done.]

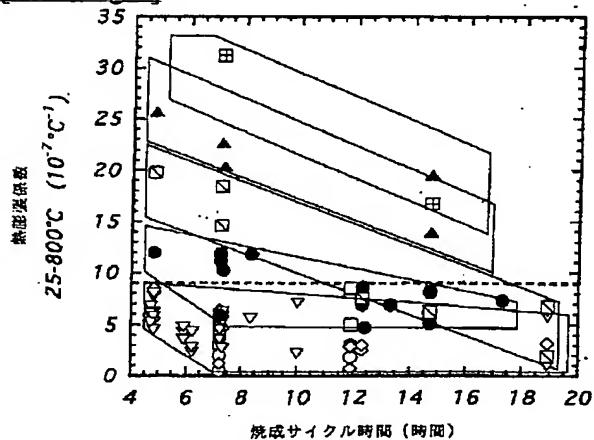
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



- 説明:
- シルク+尖晶石+シリカ
 - シルク+ $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ +シリカ
 - ◇ シルク+シリカ+微細な $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$
 - ▽ シルク+シリカ+微細な $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ +焼シリカ
 - シルク+シリカ+粗い $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ +土焼シリカ
 - ⊠ シルク+ $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ +微細な $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ +シリカ
 - ▲ シルク+ $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ +粗い $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ +シリカ
 - 田 尖晶石+シリカ

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92214

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 4 B 35/195

識別記号

F I

C 0 4 B 35/16

A

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-213025

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月28日

(31) 優先権主張番号 0 5 3 9 7 3

(32) 優先日 1997年 7月28日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 397068274

コーニング インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831
コーニング リヴァーフロント プラザ
1

(72) 発明者 エドワード エルマー コーネリアス
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870
ペインテッド ポスト デイヴィス ス
トリート 140

(72) 発明者 グレゴリー アルバート マーケル
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14814
ビッグ フラッツ ウッドランド ドラ
イヴ 20

(74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 焼成時間の速いコージエライト体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 コージエライト体の製造において、焼成を速く行う。

【解決手段】 所定の方程式により定義された数量Rが約1.207未満となるように選択された、タルク、か焼タルク、MgO形成成分、アルミン酸マグネシウム尖晶石、SiO₂形成成分、Al₂O₃形成成分、カオリン、か焼カオリン、ムライトおよびこれらの組合せからなる群より選択されるコージエライト形成原料を提供する。原料を効果的な量のビヒクルおよび成形助剤とよく混合して、塑性混合物を形成し、これより生の物体を成形し、乾燥させる。生の物体を、室温から約1360°Cより1435°Cまでの最高温度に、少なくとも約70°C/時間の平均加熱速度で加熱して、最高温度で約0.05時間から約18時間に亘り保持する。これにより、少なくとも一つの方向において、約 $9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 未満の平均CTEを有するコージエライト体を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コージェライト体を製造する方法であって、

a) 数量Rが、
 $0.253(\text{ムライト粉末の重量}\%) + 0.278(\text{SiO}_2\text{粉末の重量}\%) + 0.00590(\text{SiO}_2\text{粉末の重量}\%) (\text{尖晶石粉末の重量}\%) - 0.0193(\text{SiO}_2\text{粉末の重量}\%) (\text{最高温度での加熱時間}) - 0.348(\text{最高温度での加熱時間}) - 0.00237(25^\circ\text{Cから}1275^\circ\text{Cまでの平均加熱速度}) + 0.0736(\text{アルファAl}_2\text{O}_3\text{粉末の重量}\%) (\text{アルファAl}_2\text{O}_3\text{粉末の平均粒径}) + 0.0892(\text{Al(OH)}_3\text{粉末の重量}\%) (\text{Al(OH)}_3\text{粉末の平均粒径}) - 0.215(\text{分散性高表面積Al}_2\text{O}_3\text{形成成分の重量}\%) + 2.392(\log_{10}(1 + (\text{MgO形成成分の重量}\%)(\text{か焼カオリンの重量}\%)))$

として定義されるときに、該数量Rが約1.207未満となるように選択された、タルク、か焼タルク、MgO形成成分、アルミン酸マグネシウム尖晶石、SiO₂形成成分、Al₂O₃形成成分、カオリン、か焼カオリン、ムライトおよびこれらの組合せからなる群より選択されるコージェライト形成原料を提供し、

b) 該原料を効果的な量のビヒクルおよび成形助剤とよく混合して、該原料より塑性混合物を形成し、

c) 該原料より生の物体を成形し、

d) 該生の物体を乾燥させ、

e) 該生の物体を、室温から約1360°Cより1435°Cまでの最高温度に、少なくとも約70°C/時間の平均加熱速度で加熱して、該最高温度で約0.05時間から約18時間に亘り保持し、ここで、室温から該最高温度で保持した終わりまでの全加熱時間が約4.5時間から約20時間までであり、これにより、少なくとも一つの方向において、約25°Cから約800°Cまでに亘り、約 $9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 未満の平均熱膨張係数を有する、主にコージェライトである物体を製造する各工程からなることを特徴とする方法。

【請求項2】 前記原料が、タルク、MgO形成成分、およびカオリンの第一の組合せ；タルク、尖晶石、およびカオリンの第二の組合せ；タルク、尖晶石、カオリン、およびか焼カオリンの第三の組合せ；タルク、カオリンおよび約3.0マイクロメートル以下の粒径および/または約3 m²/g以上の比表面積を有するAl₂O₃形成成分の第四の組合せ；タルク、カオリン、約3.0マイクロメートル以下の平均粒径および/または約3 m²/g以上の比表面積を有するAl₂O₃形成供給源、およびか焼カオリンの第五の組合せ；並びにタルク、MgO形成成分、カオリン、および約3.0マイクロメートル以下の粒径および/または約3 m²/g以上の比表面積を有するAl₂O₃形成成分の第六の組合せからなる群より選択される組合せにより提供されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記原料が、前記第二の組合せおよび第

四の組合せからなる群より選択された組合せにより提供され、前記カオリンが少なくとも約3マイクロメートルの粒径を有することを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記原料が前記第五の組合せとして提供されることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項5】 前記か焼カオリンが、少なくとも約1%のムライト微結晶をその内部に有することを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 前記Al₂O₃形成成分が、約1.5マイクロメートル以下の平均粒径および/または約5 m²/g以上の比表面積を有することを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項7】 前記タルクの平均粒径が約4.0マイクロメートル以下であることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項8】 前記タルクの平均粒径が約2.5マイクロメートル以下であることを特徴とする請求項7記載の方法。

【請求項9】 前記カオリンの平均粒径が約2マイクロメートル以下であることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項10】 前記原料が前記第三の組合せとして提供され、前記か焼カオリンが少なくとも約1重量%のムライト微結晶をその内部に有することを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項11】 前記平均加熱速度が少なくとも約200°C/時間であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項12】 前記全加熱時間が約15時間以下であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項13】 前記全加熱時間が約10時間以下であることを特徴とする請求項12記載の方法。

【請求項14】 前記原料が押出しにより成形されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項15】 前記原料がハニカム構造体に押し出されることを特徴とする請求項14記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低膨張体を製造するのに必要な焼成時間が減少したコージェライト体を製造する方法に関するものである。より詳しくは、その物体は押出しにより形成される。さらに詳しくは、この物体はハニカム構造を有している。

【0002】

【従来の技術】ハニカム構造を有するコージェライト体は、以下に限定されるものではないが、例えば、自動車の排気ガスを転化する触媒用の基体として、またはディーゼル微粒子のフィルタとして、または熱交換器のコアとして使用するのに特に適している。コージェライトをこれらの用途に用いることが、その耐熱衝撃性が良好であるために好ましい。耐熱衝撃性は、熱膨張係数（CT

E)に逆比例する。すなわち、低熱膨張のハニカムは、耐熱衝撃性が良好であり、使用中に遭遇する幅広い温度の変動にも耐えることができる。

【0003】鉍物のコージエライトは本質的に低いCTE(約 $17 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (25-800 $^\circ\text{C}$))を有しているけれども、ある単純なまたは複雑な天然もしくは合成の原料(例えば、カオリン+タルク+アルミナ; マグネシア+アルミナ+シリカ; 尖晶石+シリカ)の反応により形成されるコージエライトセラミックは、ずっと低いCTEを示すことがある。これらの低膨張の達成は、核形成およびコージエライトの成長に関係する三つの微細構造的特性: 微小亀裂、結晶の配向、および残留相に依存する。微小亀裂は、その結晶軸に沿ったコージエライトの熱膨張における異方性に依存する。焼成後の冷却中に生じる熱応力により微小亀裂が形成される。再加熱中に、セラミック体の熱膨張は、微小亀裂が再度閉じられることによりある程度適合され、セラミックのバルクCTEが減少する。セラミック体内に微小亀裂が存在することは、このセラミック体の熱膨張曲線におけるヒステリシスにより証明される。

【0004】焼結中にコージエライト結晶の非ランダム配向が発達することもまた、熱膨張に影響を及ぼす。コージエライト形成バッチのセルラー体の押出しにより、管状および板状原料がアライメントまたはへき開され、このことにより、コージエライト結晶の負の膨張のc軸がハニカム壁の平面内にある傾向にあるコージエライト結晶が成長する。この微細構造特性はさらに、ハニカムの軸および半径の寸法両方におけるCTEが減少することに寄与する。コージエライト結晶がハニカムのセル壁の平面にあるc軸の方向に配向される程度が、その壁の焼成されたままの表面のx線回折測定(XRD)により測定される。特に、コージエライト結晶からの(110)および(002)反射のXRD強度(六角インデキシングに基づく)が、セル壁の焼成されたままの表面について測定される。(110)反射の強度I(110)は、壁の平面にあるc軸の方向に横たわる結晶の分画に比例し、(002)反射の強度I(002)は、セル壁に対して直角に成長する結晶の分画に比例する。「I比」は、以下の関係により定義される:

【0005】

【数1】

$$I = \frac{I(110)}{I(110) + I(002)}$$

【0006】I比は、全てのコージエライト結晶がセル壁に対して垂直なc軸の方向に配向されている物体に関する0.0から、全ての結晶が壁の平面内にあるc軸の方向に横たわっている物体の1.00までに亘る。コージエライト結晶が無作為に配向されている物体が、約0.655と等しいI比を示すことが実験的に分かった。

【0007】最後に、コージエライト体において低CTE

Eを達成するために、ガラス、クリストバライト、ムライト、アルミナ、尖晶石、およびサファイアのような高膨張の残留相が焼結後に物体内に最小限に存在するように、コージエライトを形成する原料の反応が実質的に完全に進行することが必要である。

【0008】したがって、低熱膨張のコージエライト体の形成は、コージエライト原料の核形成および続いての成長に依存する。焼成スケジュールと原料の性質との間には、長いスケジュールで焼成されたときに低CTEセラミックを生じるバッチは、短いスケジュールでは高膨張となり、その逆も同様となるような相互作用が存在する。特に、スケジュールを短縮することにより、バッチの反応が不完全となり、高膨張の残留相が存在することにより、CTEが増大するものもあるかもしれない。あるいは、焼成速度を速くし、スケジュールを短縮させると、微小亀裂の量が増加することにより、他のバッチの膨張が減少することもある(コージエライトを形成する反応がほぼ完全であるとする)。

【0009】現在、コージエライト形成セルラーセラミックは、特定の期間では約10 $^\circ\text{C}$ /時間から200 $^\circ\text{C}$ /時間までの加熱速度で焼成されており、平均加熱速度は、25 $^\circ\text{C}$ から最高温度までの範囲に亘り、約30 $^\circ\text{C}$ /時間から約70 $^\circ\text{C}$ /時間までである。最高温度での均熱時間は約6時間から約12時間までの範囲に亘り、全焼成サイクルは、約25時間よりも長い。

【0010】全焼成時間が20時間未満、好ましくは10時間未満である、低熱膨張のコージエライト体を製造する方法には、いくつかの利点がある。その利点の中でも、エネルギー消費が少なく、生産性が高い設備を使用することがより効率的である。

【0011】

【発明の構成】本発明のある形態によれば、コージエライト体を製造する方法であって、数量Rが約1.207未満となるように、タルク、か焼タルク、MgO形成成分、アルミン酸マグネシウム尖晶石、SiO₂形成成分、Al₂O₃形成成分、カオリン、か焼カオリン、および/またはムライトのようなコージエライト形成原料を含む方法を提供する。Rは以下のように定義される:

0.253(ムライト粉末の重量%) + 0.278(SiO₂粉末の重量%) + 0.00590(SiO₂粉末の重量%) (尖晶石粉末の重量%) - 0.0193(SiO₂粉末の重量%) (最高温度での加熱時間) - 0.348(最高温度での加熱時間) - 0.00237(25 $^\circ\text{C}$ から1275 $^\circ\text{C}$ までの平均加熱速度) + 0.0736(アルファAl₂O₃粉末の重量%) (アルファAl₂O₃粉末の平均粒径) + 0.0892(Al(OH)₃粉末の重量%) (Al(OH)₃粉末の平均粒径) - 0.215(分散性高表面積Al₂O₃形成成分の重量%) + 2.392(log₁₀(1 + (MgO形成成分の重量%)(か焼カオリンの重量%)))

原料を効果的な量のビヒクルおよび成形助剤とよく混合

して、塑性混合物を形成する。生の物体を形成し、これを乾燥させ、1時間当たり少なくとも約70°Cの平均加熱速度で、室温から、約1360°Cから約1435°Cまでの最高温度に加熱して、約0.05時間から約18時間までに亘り最高温度に保持する。室温から、最高温度で保持した終わりまでの全加熱時間は、約4.5時間から約20時間までである。形成された物体は主に、少なくとも一つの方

向において、約 $9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 未満の、約25°Cから約800°Cまでの平均熱膨張係数を有するコージエライトである。
 【0012】本発明は、三つの直交方向のうちの少なくとも一つにおいて、約 $9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下の、25°Cから800°Cまでの平均熱膨張係数(CTE)を有するコージエライト体を製造する方法であって、マグネシウム、アルミニウム、およびケイ素を含有するある原料を互いに混合し、押出しのような手法により生の物体を製造し、この生の物体を、1時間当たり少なくとも約70°Cの平均加熱速度で、室温から、約1360°Cから約1435°Cまでの最高温度(T_{max})まで焼成して、室温から、最高温度での均熱の終わりまでの全時間が約4.5時間から約20時間までとなるように、約0.05時間から約18時間までに亘り最高温度で保持または均熱する各工程からなる方法に関するものである。

【0013】全ての粒径は、沈降技術により測定した平均粒径である。

【0014】別記しない限り、全てのパーセントは重量に基づくものである。

【0015】原料

焼成の際の互いの反応によりコージエライトを形成する原料を選択する。そのような原料の例としては、タルク、か焼タルク、MgO形成成分、アルミン酸マグネシウム尖晶石、SiO₂形成成分、Al₂O₃形成成分、カオリン、か焼カオリン、およびムライトが挙げられる。

【0016】Al₂O₃形成成分は、様々な形態のAl₂O₃、または焼成されたときにAl₂O₃を形成する化学種のいずれであっても差し支えない。Al₂O₃形成成分の例としては、アルファアルミナ、ガンマアルミナ、デルタアルミナ、Al(OH)₃、ペーマイト、擬ペーマイト、および/または他の遷移アルミナ等が挙げられる。

【0017】MgO形成成分は、MgO自体、または焼成されたときにMgOに転化させる、Mg(OH)₂、MgCO₃、またはこれらの組合せ等のような水溶性の低い他の材料を意味する。

【0018】シリカ形成成分は、例えば、石英、溶融シリカ、コロイドシリカ粉末またはゾル、および/またはケイ素有機金属化合物であって差し支えない。

【0019】本発明に用いられる組成は好ましくは、公称で、約12%から16%までの酸化マグネシウム、約33%から38%までの酸化アルミニウム、および約49%から54%までのシリカから実質的になる。最も好ましい組成は、公称で、約12.5%から15.5%までの酸化マグネシウ

ム、約33.5%から37.5%までの酸化アルミニウム、および約49.5%から53.5%までのシリカから実質的になる。

【0020】加熱時間がより長いこと、約1275°C未満の加熱速度が速いこと、アルファアルミナまたは水酸化アルミニウムの原料の含有量が少ないこと、アルファアルミナまたは水酸化アルミニウムが存在する場合に、その粒径が微細であること、並びにシリカ粉末の量が最小であることにより、CTEが低くなる。そのような加工条件および原料の特性により、所望のコージエライト相を形成する原料の反応が促進される。原料として遊離シリカが存在する場合、尖晶石原料の量は好ましくは少ない。しかしながら、遊離シリカが少ないかまたは含まれていないときに、尖晶石でアルファアルミナまたは水酸化アルミニウムを置き換える場合には、原料としての尖晶石は、CTEを低下させる上で好ましい。シリカ粉末を用いる場合、および/またはアルファアルミナまたは水酸化アルミニウムの粒径が粗い場合、均熱時間が長いことおよび/または均熱温度が高いことが特に効果的である。ムライト粉末は、コージエライトの好ましい配向を減少させ、微小亀裂の程度も減少させるので、AlおよびSiの供給源としてムライト粉末を少なく使用することが好ましい。藍晶石またはケイ線石(両者ともAl₂SiO₅)が、CTEを上昇させる上で、ムライト(Al₂SiO₅)と同様に挙動することが予測されている。しかしながら、これらのアルミノケイ酸塩原料はおそらく、バッチ中のカオリンと置換された場合、亀裂を減少させるのに役立つであろう。MgO形成成分およびか焼カオリンを組み合わせて使用することは、この組合せのために、結晶配向および微小亀裂が減少することによりCTEが上昇するので、好ましくは最小限とする。

【0021】分散性高表面積Al₂O₃形成成分を使用することは、CTEを減少させるうえで有益である。分散性高表面積Al₂O₃形成成分または供給源は、Al₂O₃形成成分の特定の種類である。分散性は、非常に微細な粒子の凝集物が壊れて、成分粒子に分散できることを意味する。高表面積は、約10m²/gより大きい、好ましくは約40m²/gより大きい表面積を意味する。この成分は、粉末またはゾルとして提供しても差し支えない。そのような粉末の例としては、ペーマイト、擬ペーマイト、ガンマ相アルミナ、デルタ相アルミナ、および/または他のいわゆる遷移アルミナが挙げられる。

【0022】本発明を実施する際に、様々なコージエライト形成原料を使用しても差し支えないが、数量Rは、Rが、
 $0.253(\text{ムライト粉末の重量}\%) + 0.278(\text{SiO}_2\text{粉末の重量}\%) + 0.00590(\text{SiO}_2\text{粉末の重量}\%) (\text{尖晶石粉末の重量}\%) - 0.0193(\text{SiO}_2\text{粉末の重量}\%) (\text{最高温度での加熱時間}) - 0.348(\text{最高温度での加熱時間}) - 0.00237(25^\circ\text{Cから}1275^\circ\text{Cまでの平均加熱速度}) + 0.0736(\text{アルファAl}_2\text{O}_3\text{粉末の重量}\%) (\text{アルファ$

Al_2O_3 粉末の平均粒径) + 0.0892 ($Al(OH)_3$ 粉末の重量%) ($Al(OH)_3$ 粉末の平均粒径) - 0.215 (分散性高表面積 Al_2O_3 形成成分の重量%) + 2.392 (10g, (1 + (MgO 形成成分の重量%) (か焼カオリンの重量%)))

として定義される場合に、約1.20未満でなければならない。CTEの焼成サイクルおよび原料に対する関係を、表1から3に示した実施例および図1を参照して評価する。

【0023】約5%未満のムライトおよび約5%未満のシリカ粉末を用いて、短い焼成時間で低CTEを達成するために、特に低いCTEおよび短い焼成サイクル(数量Rが上述したように定義されている)に関して、以下の6種類のバッチが好ましい: (1)タルク+ MgO 形成成分+カオリン、(2)タルク+尖晶石+カオリン、(3)タルク+尖晶石+カオリン+か焼カオリン、(4)タルク+カオリン+約3.0マイクロメートル以下の平均粒径および/または約3 m^2/g 以上の比表面積を有する Al_2O_3 形成成分、(5)タルク+カオリン+約3.0マイクロメートル以下の平均粒径および/または約3 m^2/g 以上の比表面積を有する Al_2O_3 形成成分+か焼カオリン、並びに(6)タルク+ MgO 形成成分+カオリン+約3.0マイクロメートル以下の平均粒径および/または約3 m^2/g 以上の比表面積を有する Al_2O_3 形成成分。

【0024】第二と第四の組合せに関して、カオリンは好ましくは、多孔率のパーセントを増大させるために、少なくとも約3マイクロメートルの粒径を有する。しかしながら、カオリンは、より低い多孔率が望ましい場合には、3マイクロメートル未満の粒径を有していても差し支えない。

【0025】第五の組合せは、乾燥および焼成中の耐亀裂性のために、並びにこれらの原料の利用性が高く、コストが安いことのために、特に好ましい。

【0026】第五の組合せに関して、か焼カオリンは好ましくは、少なくとも約1%のムライト微結晶を有する。これは、コーゼライトの配向が乏しく、不完全に仮称されたカオリンに関連する高いCTEの問題が確実に生じないようにするために、十分なか焼を行った結果である。また、 Al_2O_3 形成成分の粒径は好ましくは、約1.5マイクロメートル以下であるおよび/またはその比表面積は約5 m^2/g 以上である。タルクの平均粒径は好ましくは、約4マイクロメートル以下、より好ましくは、約2.5マイクロメートル以下である。タルクがより微細であると、多孔率のパーセントが増大し、水銀多孔率測定法により測定した、約0.5マイクロメートルと約5.0マイクロメートルとの間の直径を有する細孔の分画が大きくなる。これらの特性は、ウォッシュコートの付着量および付着性に有益である。カオリンの粒径は好ましくは、約2マイクロメートル以下である。

【0027】第三の組合せに関して、か焼カオリンは少

なくとも約1重量%のムライト微結晶を有することが好ましい。

【0028】カオリンを含有し、 MgO 形成成分を含有しない原料混合物において、カオリンの一部または全てをか焼カオリンと置き換えて、生の物体が焼成中に碎ける傾向を減少させてもよい。か焼カオリンを使用する場合、か焼カオリンは、好ましくは平板状形態学を有する粒子から主になり、好ましくは、以前の粘土粒子内である程度ムライトを形成するのに十分に高い温度でか焼される。か焼カオリン粒子内のムライトは、原料混合物内に微粒子ムライトが存在する場合とは反対に、CTEを増大させない。

【0029】原料は、 $K_2O + Na_2O + CaO$ の合計が約0.5%未満となるように選択される。

【0030】原料は、物体に成形されたときに原料に塑性成形適性および生強度を付与するビヒクルおよび成形助剤と混合される。成形を押出しにより行う場合には、押出助剤は、最も典型的に、セルロースエーテル有機結合剤であり、潤滑剤は、ステアリン酸ジグリコールまたはナトリウムアンモニウムであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】有機結合剤

有機結合剤は、物体に成形するための、混合物の塑性に寄与する。本発明による可塑性有機結合剤は、セルロースエーテル結合剤を称する。本発明による典型的な有機結合剤の例としては、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、およびこれらの混合物が挙げられる。メチルセルロースおよび/またはメチルセルロース誘導体が本発明を実施する有機結合剤として特に適しており、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、またはこれらの組合せが好ましい。セルロースエーテルの好ましい供給源は、ダウケミカル社から得られるメトセルA4M、F4M、F240、およびK75Mである。メトセルA4Mはメチルセルロースであるが、メトセルF4M、F240、およびK75Mはヒドロキシプロピルメチルセルロースである。

【0032】有機結合剤の含有量は典型的に、原料に基づいて、約3%から約6%までである。

【0033】ビヒクルは、無機、すなわち、大部分が水からなっているとしても差し支えなく、これは、排他的ではなく、典型的に、約28%から約46%までである。あるいは、ビヒクルは、有機であっても差し支えない。水を使用することが好ましいが、所望であれば、低級アルカノールのような蒸発性有機液体で全てまたは部分的に置き換えても差し支えない。

【0034】有機結合剤、ビヒクルおよび他の添加剤の重量パーセントは、原料に関してさらに添加するものとして計算されている。

【0035】次いで、混合物を生る物体に成形する。好ましい成形方法は、ダイを通した押出しによるものである。押出しは、水圧ラム押出プレス、二段脱気一軸オーガー押出機、もしくは吐出端にダイアセンブリが取り付けられた二軸スクリュミキサーを用いて行っても差し支えない。後者において、パッチ材料をダイに押し込むのに十分な圧力を発生させるために、材料および他の加工条件にしたがって、適切なスクリュ部材を選択する。

【0036】本発明による物体は、どのような都合のよいサイズおよび形状を有していても差し支えない。しかしながら、この工程は、ハニカムのようなセルラモノリス体の製造に特に適している。セルラ体には、触媒支持体、ディーゼル微粒子フィルタ、溶融金属フィルタ等のフィルタ、熱交換器のコアのような数多くの用途が見出されている。

【0037】一般的に、ハニカムのセル密度は、235セル/cm² (約1500セル/平方インチ) から15セル/cm² (約100セル/平方インチ) までに亘る。これらに加えて通常使用されているハニカムの例としては、以下に限定されるものではないが、約94セル/cm² (約600セル/平方インチ)、約62セル/cm² (約400セル/平方インチ)、または約47セル/cm² (約300セル/平方インチ) を有するもの、および約31セル/cm² (約200セル/平方インチ) を有するものが挙げられる。典型的な壁厚は、例えば、約62セル/cm² (約400セル/平方インチ) のハニカムに関して、約0.15mm (約6ミル) である。壁(ウェブ)厚は、典型的に、約0.1mmから約0.6mm (約4ミルから約25ミル) までに亘る。物体の外部サイズおよび形状は、用途により制御される、例えば、自動車の用途においては、エンジンのサイズおよび取付けに利用できる空間等により制御される。約15から約30セル/cm² (約100から約200セル/平方インチ) のセル密度および約0.30から約0.64mm (約12から約25ミル) の壁厚を有するハニカムが、ディーゼル微粒子フィルタ用途に特に適している。本発明は、非常に薄い壁、例えば、0.13mm (5ミル) 以下の壁を有するハニカムにとって特に有利である。壁がより薄いハニカム、例えば、本発明の混合物のいくつかに関して、特に、その全ての直径における平均粒径が3マイクロメートル未満である粘土、アルミナ、およびタルクを含有する混合物について0.025-0.1mm (1-4ミル) の壁厚を有するハニカムを製造することができる。

【0038】次いで、生の物体を、例えば、オーブンまたは誘電乾燥のような、生のコージエライト体用の従来の方法にしたがって乾燥させる。

【0039】次いで、乾燥させた物体を、約1360°Cより

1435°Cまでの最高温度まで、上述した条件下で焼成する。平均加熱速度は、コージエライトセラミック、例えば、ハニカムを焼成するのに通常用いられている加熱速度よりもかなり急速であるけれども、物体が収縮または吸熱反応を経験する焼成スケジュールのある期間には、加熱速度を遅くしても差し支えない。したがって、例えば、約400°Cと550°Cとの間(カオリンの水分損失)および約800°Cと950°Cとの間(タルクの水分損失)において100°C/時間以下の加熱速度で、並びに約950°Cと1150°Cとの間(高収縮領域)において、150°C/時間以下の加熱速度でタルクおよびカオリンを含有する物体を焼成することが望ましい。しかしながら、加熱速度は、焼成スケジュールの他の期間には加速させて、約25°Cから最高温度まで、少なくとも約70°C/時間、そして少なくとも約200°C/時間の平均速度とすることができる。

【0040】次いで、焼成した物体を、实际的に短時間で室温まで冷却する。

【0041】本発明の方法にしたがって物体を調製する場合、この物体は、25°Cから800°Cまで、約 9×10^{-7} °C⁻¹、好ましくは約 6×10^{-7} °C⁻¹以下のCTEを示す。

【0042】容積多孔率が約9%から約39%までに亘るのが観察されるが、細孔形成剤を加えて、焼成物体内の多孔率の容積分画を増大させても差し支えない。中央細孔サイズは、原料の粒径に応じて約0.2ミクロンから約28ミクロンまでに亘り、おそらくより大きい細孔サイズまで拡大できる。

【0043】

【実施例】本発明をより詳しく説明するために、以下に非限定実施例を示す。全ての部、部分、および百分率は、別記しない限り重量に基づくものである。

【0044】表1は、本発明の方法および比較の方法にしたがって調製した組成物に使用した原料を列記している。実施例および比較例の焼成スケジュールが表2に示され、実施例および比較例の物理的特性が表3に示されている。全てのバッチを、水、メチルセルロース、およびステアリン酸ナトリウムと混合し、2.54cm (1インチ) の直径、62セル/cm² (400セル/平方インチ) の密度、および0.2mm (8ミル) の壁厚を有するハニカムとして押し出した。さらに、表4は、「レーストラック」状の輪郭を有し、62セル/cm² (400セル/平方インチ) の密度、および0.13mm (5ミル) の壁厚を有する7.6cm×11.4cm×10.1cm長さ(3インチ×4.5インチ×4インチ)のサイズの、亀裂のないフルサイズのハニカムを焼結する急速焼成スケジュールを示している。全てのハニカムを電熱炉内で焼成した。約40時間より長い焼成は、炭化ケイ素「グローバー」炉内で行ったが、全て他の焼成は、二ケイ化モリブデン加熱素子を備えた炉内で行った。本発明の急速焼成サイクルは、ローラーハース炉内の焼成またはマイクロ波焼結による焼成に特に適している。

【0045】表3に列記された本発明の実施例および比較例の熱膨張は、原料に関する制限方程式と一貫している。すなわち、Rの値は、全ての実施例に関して1.207未満であり、焼成サイクルが4.5時間から20時間までの間にある全ての比較例に関して1.207より大きい。熱膨張は、ハニカムセラミック内の開放チャンネルの長さに対して平行な方向で測定した。

【0046】尖晶石を含有する原料の組合せ

実施例1から5は、原料がタルク+尖晶石+カオリンからなる場合に、特にCTEの低い物体が得られることを示している。アルファアルミナまたは水酸化アルミニウム、 $Al(OH)_3$ の代わりに追加のアルミニウムの供給源として微細な尖晶石を使用することは、焼成体内に微小亀裂が形成されるのを促進させるうえで有益である。

【0047】比較例6および7は、尖晶石粉末とシリカ粉末との混合物を20時間未満で焼成すると、未反応尖晶石およびクリストバライトの量が過剰であるために、特に高いCTEが観察されることを示している。しかしながら、比較例8は、この原料の組合せは、原料が反応するのに十分な時間が設けられるように長いサイクルで焼成すると、 $9 \times 10^{-7} ^\circ C^{-1}$ 未満のCTEを有する物体を形成できることを示している。

【0048】カオリン+MgO形成成分を含有する原料の組合せ

実施例9、10、12、14および15は、原料がタルク+カオリン+MgOまたは $Mg(OH)_2$ のようなマグネシア形成成分からなるときに、CTEが特に低い本発明の物体が観察されることを示している。カオリンおよびマグネシア形成成分の平均粒径は、広い範囲に及んでいても差し支えない。カオリン以外のアルミニウム含有供給源がないことは、高CTEの第二相の量が少ないことにより証拠付けられるように、物体の反応性を促進させて、コージェライトを形成するうえで有益である。比較例11および13は、これらの原料の組合せから形成された物体は、20時間よりも長い焼成サイクルで焼成したときに、物体を加熱している間のカオリンとMgO形成成分との間の長い相互反応から生じる微小亀裂が減少するために、高いCTEを有することを示している。

【0049】実施例16は、コージェライトを形成するのに必要な追加のケイ素を供給するのに必要なシリカ粉末の量が比較的少ないので、原料がMgO+カオリン+シリカ粉末からなるときに、本発明の物体が得られることを示している。比較例17は、この原料の組合せを約20時間よりも長いサイクルで焼成すると、高いCTEが得られることを示している。

【0050】実施例18は、本発明の物体が、MgO+カオリン+アルミナ+シリカ粉末の混合物から形成できることを示している。しかしながら、ある程度のカオリンをアルミナ形成成分と置き換えた場合、必要とされるシ

リカ粉末の量が多くなるためにCTEの高い第二の残留相の量も多くなるので、CTEは実施例16ほど低くはない。比較例19は、この原料の組合せを約20時間より長いサイクルで焼成すると、 $9 \times 10^{-7} ^\circ C^{-1}$ より大きいCTEが得られることを示している。

【0051】か焼カオリン+MgO形成成分を含有する原料の組合せ

比較例20から23は、タルク+MgO+カオリン+か焼カオリンから形成された物体は、そのような物体の全てが非常に少量の高CTEの第二相しか有さないという事実にもかかわらず、それらを20時間未満の速いサイクルまたは20時間よりも長いサイクルで焼成するか否かにかかわらず、膨張が大きいことを示している。MgO形成成分とか焼カオリンとの組合せは、低CTEに必要なコージェライト結晶の配向および微小亀裂を減少させる点で特に有害である。

【0052】比較例24および25は、カオリンが存在しないMgO+か焼カオリン+シリカ粉末の組合せも同様に、速いまたは長い焼成サイクルで高CTE物体が生じることを示している。

【0053】MgO形成成分+アルミナ、またはMgO形成成分+ $Al(OH)_3$ を含有する原料の組合せ

実施例26は、バッチ中にタルクもカオリンもか焼カオリンも含まない、単純な酸化物MgO+アルミナ+ SiO_2 の混合物から本発明の物体を形成できることを示している。このような物体において、多量のシリカ粉末を相殺するためにマグネシアおよびアルミナの両方が微細な粒径のものであることが必要であり、 $9 \times 10^{-7} ^\circ C^{-1}$ 未満のCTEを得るのに、約10時間より長い焼成サイクルが必要である。比較例27および28は、焼成サイクルが10時間未満である場合、多量の高CTE第二相が存在するために、この原料の組合せでは $9 \times 10^{-7} ^\circ C^{-1}$ 未満のCTEが得られないことを示している。

【0054】比較例29から31は、粗い水酸化マグネシウム、中間の粒径の水酸化アルミニウム粉末、および多量のシリカ粉末の組合せにより、約4.8時間から14.7時間までのサイクルで焼成した場合、未反応の第二相が過剰に存在し、CTEが約 $9 \times 10^{-7} ^\circ C^{-1}$ より大きくなることを示している。比較例32は、この原料の組合せを約54時間の従来の長いスケジュールで焼成すると、 $9 \times 10^{-7} ^\circ C^{-1}$ 未満のCTEを有する物体を形成できることを示している。

【0055】タルク+カオリン+アルミナ形成成分を含有する原料の組合せ

実施例33から35および37から39は、全ての原料が微細な粒径のものであり、焼成サイクルが20時間未満である場合、タルク+カオリン+アルミナから作成された物体で低膨張が達成できることを示している。焼成サイクルは好ましくは、アルミナのタルクおよびカオリンとの反応を促進させるために約8時間よりも長い。比較例36およ

び40は、焼成サイクルが20時間よりも長い場合、 $9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ よりもCTEが大きくなることを示している。これは、両方とも微細な粒径を有するタルクおよびカオリンを含有する物体において、このような物体をより遅い従来の加熱速度で焼成した場合、微小亀裂が減少することにより生じる。

【0056】実施例41および42は、20時間に亘り焼成されたタルク+カオリン+アルミナの物体に関して、タルクが粗く、カオリンおよびアルミナが微細である場合、同様に低CTEが得られることを示している。

【0057】実施例43および44は、5%の微細なシリカ粉末が加えられた粗いタルク+微細なカオリン+微細なアルミナの混合物に関して、本発明の物体が得られることを示している。

【0058】実施例45および46は、アルミナ形成成分が、タルク+カオリン+A1OOHの混合物において表面積が非常に大きい分散性A1OOH粉末として供給される場合、CTEが特に低い本発明の物体が得られることを示している。

【0059】実施例47はさらに、タルク+カオリン+アルミナの混合物に関して、アルミナがまだ微細であるとする、タルクおよびカオリンの両方が粗い場合でさえ、CTEの低い本発明の物体を実施できることを示している。

【0060】実施例48および49は、20時間未満に亘り焼成したタルク+カオリン+微細なアルミナの物体に関して、タルクの平均粒径がカオリンの平均粒径よりもずっと小さい場合でさえ、非常に低いCTEが得られることを示している。

【0061】実施例50および51は、タルク+カオリン+アルミナの物体に関して、アルミナの平均粒径が約4.5マイクロメートルである場合、本発明の物体をまだ得ることができるが、タルクおよびカオリンの組合せが同一であるが、アルミナがより微細である組合せにより作成された実施例42および47ほど低い膨張を達成するためには、最高温度での均熱時間がより長い必要があることを示している。

【0062】タルク+カオリン+か焼カオリン+A1₂O₃形成成分を含有する原料の組合せ

実施例52から85は、タルク+微細なカオリン+微細なアルミナ+か焼カオリンから本発明の物体を調製することができ、タルクの平均粒径が、少なくとも約1.6マイクロメートルほどの微細から、少なくとも約6.1マイクロメートルほどの大きさまでに亘っても差し支えないことを示している。約3マイクロメートル未満の平均粒径を有するタルクにより、0.5マイクロメートルから5.0マイクロメートルまでの間の特に狭い細孔サイズ分布を有する物体が得られる。

【0063】実施例86は、分散性の高表面積A1OOH粉末がアルミナ形成成分として供給された場合、膨張が

特に低い本発明の物体が得られることを示している。このような物体はまた、セル壁の平面にあるc軸との、コーゼライト結晶のアライメントの角度が特に大きい。

【0064】実施例87から92は、タルク+カオリン+か焼カオリン+粗いアルミナ+シリカ粉末に関して、焼成サイクル時間が約10時間よりも長い場合、本発明の物体が得られることを示している。しかしながら、比較例93から96は、焼成サイクルが約10時間未満である場合、そのような原料の組合せにより、約 $9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ より大きいCTEが得られることを示している。

【0065】実施例97と100、および比較例98と101は、微細なタルクを、粗いアルミナ+粗いかまたは微細なカオリン+か焼カオリンと組み合わせて用いる場合、焼成サイクルが約13時間よりも長いと本発明の物体が得られることを示している。比較例99および102は、従来の焼成サイクルに採用される遅い加熱時間では、これらの原料の組合せから作成された物体に関して、CTEが約 $9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ より大きくなることを示している。

【0066】タルク+A1₂O₃形成成分+シリカ粉末を含有する原料の組合せ

実施例103と104および比較例105は、 $9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 未満のCTEを達成するのに必要な均熱時間は、シリカ粉末の含有量が少ないカオリン含有バッチに関する均熱時間よりも長いけれども、カオリンまたはか焼カオリンを含まないタルク+微細なアルミナ+微細なシリカの混合物から本発明の物体を製造できることを示している。

【0067】実施例106は、CTEが特に低い本発明の物体が、微細なタルク+微細なアルミナ+シリカ粉末の組合せから得られることを示している。

【0068】比較例107および108は、タルク+粗いアルミナ+シリカ粉末から作成された物体は、焼成時間が約20時間未満の場合、アルミナが粗く、シリカ粉末の量が多いために残留第二相が多量に存在するので、約 $9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 未満のCTEを有さないことを示している。比較例109は、この原料の組合せにより、焼成時間がより長い場合、低CTE物体が得られることを示している。

【0069】ムライト粉末を含有する原料の組合せ

比較例110および111は、タルク+ムライト粉末+シリカ粉末の組合せにより、7.2時間のサイクルおよび63時間のサイクルの両方で $9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ より大きいCTEを有する物体が得られることを示している。比較例112および113は、ムライト粉末の一部がアルミナおよび追加のシリカ粉末により置き換えられている、7.2時間または63時間に亘り焼成された同様の原料の組合せに関して、約 $9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ より大きいCTEが得られることを示している。これらの比較例の四つ全てに関して、第二相の量が少ない、すなわち、高CTEは、高膨張の残留相の結果ではない。その代わりに、高膨張は、多量のムライト粉末を含有する原料の組合せから作成された物体において微小亀裂がほとんど存在しないためである。

【0070】サイズがより大きいハニカムの実施例

実施例114から117(表4)は、カオリンの脱水(450-550°C)、タルクの脱水(800-950°C)、および収縮(950-1150°C)の温度間隔の間の加熱速度を減少させることにより、調整した速い焼成スケジュールでフルサイズのハニカムを焼結できることを証明している。表1のバッチ組成25番をこれらの実施例に用いた。ハニカムの寸法は、レーストラック輪郭体に関して上述したものである。4.95×10⁻⁷°C⁻¹のCTE(800°C)を有する亀裂のない物体を8.2時間の焼成サイクルで製造した。軸セル

* i) であり、弾性率は約5.6GPa(約0.81Mpsi)

であった。計算した熱衝撃パラメータ=MOR/(E)A(CTE)は1010°Cであった。このように、本発明の方法にしたがって速く焼成したコージエライト体は、優れた耐熱衝撃性を維持することが予測される。

【0071】説明のための特定の実施例に関して本発明を詳細に記載してきたが、本発明をそれらに限定するようには考えるべきではなく、本発明の精神および特許請求の範囲から逸脱せずに他の様式で用いてもよい。

【0072】

【表1】

表1

実施例および比較例で用いた原料の重量百分率と平均粒径

重量パーセントで表したバッチ組成 (カッコ内はミクロンで表した平均粒径)										
組成番号	外殻	MgO	Mg(OH) ₂	MgAl ₂ O ₄	カオリン	焼カオリン	ムライト	アモニ	AlOOH (180nm/g)	シリカ
1	29.3(6.1)			11.0(1.0)	59.8(0.4)					
2	29.3(6.1)			11.0(1.0)	59.8(0.9)					
3	29.3(6.1)			11.0(1.0)	59.8(7.4)					
4				48.6(1.0)						51.4(4.6)
5	14.3(6.1)	7.6(0.8)			78.1(0.9)					
6	13.9(6.1)		10.7(6.5)		75.5(0.9)					
7	13.9(6.1)		10.7(6.5)		75.5(7.4)					
8		12.3(0.8)			78.6(7.4)					9.2(4.6)
9		12.5(0.8)			67.9(0.9)			4.7(0.4)		14.9(4.6)
10	15.3(1.6)	8.2(0.8)			33.4(0.9)	43.1(1.6)				
11	15.3(6.1)	8.2(0.8)			33.4(0.9)	43.1(1.6)				
12		13.8(0.8)				76.0(1.6)				10.3(4.6)
13		13.8(0.8)						35.1(0.4)		51.1(4.6)
14			16.0(6.5)						43.0(3.0)	41.0(4.6)
15	39.6(2.1)				47.1(0.3)			13.3(0.4)		
16	39.6(2.1)				47.1(0.9)			13.3(0.4)		
17	39.6(8.1)				47.1(0.3)			13.3(0.4)		
18	39.6(6.1)				47.1(0.9)			13.3(0.4)		
19	40.2(6.1)				37.1(0.9)			17.8(0.4)		5.0(0.6)
20	38.2(6.1)				45.5(0.9)				16.3	
21	39.6(6.1)				47.1(7.4)			13.3(0.4)		
22	39.6(1.8)				47.1(7.4)			13.3(0.4)		
23	39.6(6.1)				47.1(0.9)			13.3(4.5)		
24	39.6(6.1)				47.1(7.4)			13.3(4.5)		

【0073】

※ ※【表2】

表1(続き)

実施例および比較例で用いた原料の重量百分率と平均粒径

重量パーセントで表したバッチ組成 (カッコ内はミクロンで表した平均粒径)										
組成番号	外殻	MgO	Mg(OH) ₂	MgAl ₂ O ₄	カオリン	焼カオリン	ムライト	アモニ	AlOOH (180nm/g)	シリカ
25	40.8(6.1)				14.8(0.9)	30.8(1.6)		13.7(0.4)		
26	40.9(4.2)				12.8(0.9)	32.6(1.6)		13.7(0.4)		
27	40.9(3.4)				12.8(0.9)	32.6(1.6)		13.7(0.4)		
28	40.9(2.2)				12.8(0.9)	32.6(1.6)		13.7(0.4)		
29	40.9(1.6)				12.8(0.9)	32.6(1.6)		13.7(0.4)		
30	40.0(1.6)				14.0(0.9)	29.0(1.6)			17.1	
31	40.7(6.1)				15.4(7.4)	28.4(1.6)		15.4(4.5)		2.0(4.6)
32	40.9(1.6)				12.8(7.4)	32.6(1.6)		13.7(4.5)		
33	40.9(1.6)				12.8(0.9)	32.6(1.6)		13.7(4.5)		
34	42.4(6.1)							34.2(0.4)		23.5(4.6)
35	42.4(1.6)							34.2(0.4)		23.5(4.6)
36	42.4(6.1)							34.2(4.5)		23.5(4.6)
37	42.4(6.1)						47.6(2.6)			10.1(4.6)
38	42.4(6.1)						40.5(2.6)	5.1(0.4)		12.1(4.6)

【0074】

【表3】

表2
実施した焼成スケジュール

実施番号	組成番号	実施の種類	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	1275℃での 均熱時間 (時間)	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	最高均熱温度 (℃)	最高温度での 均熱時間 (時間)	サイクル時間* (時間)
1	1	本発明	200	0	200	1410	5	11.9
2	1	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
3	2	本発明	200	0	200	1410	5	11.9
4	2	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
5	3	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
6	4	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
7	4	比較例	625	0	200	1410	12	14.7
8	4	比較例	40	0	14	1430	10	52.3
9	5	本発明	200	0	200	1410	5	11.9
10	5	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
11	5	比較例	40	0	14	1430	10	52.3
12	6	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
13	6	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
14	7	本発明	200	0	200	1410	5	11.9
15	7	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
16	8	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
17	8	比較例	50	0	50	1410	8	35.7
18	9	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
19	9	比較例	40	0	14	1430	10	52.3
20	10	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
21	10	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
22	11	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
23	11	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
24	12	比較例	625	0	625	1410	5	7.2

* 室温から、最高温度での均熱の終了までの焼成スケジュールの期間

【0075】

* * 【表4】

表2 (続き)
実施した焼成スケジュール

実施番号	組成番号	実施の種類	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	1275℃での 均熱時間 (時間)	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	最高均熱温度 (℃)	最高温度での 均熱時間 (時間)	サイクル時間* (時間)
25	12	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
26	13	本発明	625	0.25	1620	1414	10	12.3
27	13	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
28	13	比較例	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
29	14	比較例	625	0.25	1620	1416	2.5	4.8
30	14	比較例	625	0.25	1620	1416	5	7.3
31	14	比較例	625	0	200	1410	12	14.7
32	14	比較例	40	0	14	1430	10	52.3
33	15	本発明	625	0.25	1620	1414	10	12.3
34	15	本発明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
35	15	本発明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
36	15	比較例	50	0	50	1410	8	35.7
37	16	本発明	625	0.25	1620	1414	10	12.3
38	16	本発明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
39	16	本発明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
40	16	比較例	50	0	50	1410	8	35.7
41	17	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
42	18	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
43	19	本発明	200	0	200	1410	5	11.9
44	19	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
45	20	本発明	200	0	200	1410	5	11.9
46	20	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
47	21	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
48	22	本発明	200	0	200	1410	12	18.8

* 室温から、最高温度での均熱の終了までの焼成スケジュールの期間

【0076】

【表5】

表2 (続き)
実施した焼成スケジュール

実施番号	組成番号	実施の種類	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	1275℃での 均熱時間 (時間)	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	最高均熱温度 (℃)	最高温度での 均熱時間 (時間)	サイクル時間*
49	22	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
50	23	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
51	24	本発明	625	0	200	1410	12	14.7
52	25	本発明	200	0	200	1410	12	18.9
53	25	本発明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
54	25	本発明	625	0	625	1410	5	7.2
55	25	本発明	1200	0	50	1410	2.5	6.2
56	25	本発明	1500	0	1500	1410	5	5.9
57	25	本発明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
58	25	本発明	625	0	625	1410	2.5	4.7
59	26	本発明	200	0	200	1410	12	18.9
60	26	本発明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
61	26	本発明	625	0	625	1414	5	7.2
62	26	本発明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
63	26	本発明	625	0	625	1414	2.5	4.7
64	27	本発明	200	0	200	1410	12	18.9
65	27	本発明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
66	27	本発明	625	0	625	1414	5	7.2
67	27	本発明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
68	27	本発明	625	0	625	1414	2.5	4.7
69	28	本発明	200	0	200	1410	12	18.9
70	28	本発明	212	0	200	1410	1.7	8.3
71	28	本発明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
72	28	本発明	625	0	625	1414	5	7.2

* 室温から、最高温度での均熱の終了までの焼成スケジュールの期間

【0077】

* * 【表6】

表2 (続き)
実施した焼成スケジュール

実施番号	組成番号	実施の種類	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	1275℃での 均熱時間 (時間)	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	最高均熱温度 (℃)	最高温度での 均熱時間 (時間)	サイクル時間*
73	28	本発明	1200	0	50	1410	2.5	6.2
74	28	本発明	1500	0	1500	1410	5	5.9
75	28	本発明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
76	28	本発明	625	0	625	1410	2.5	4.7
77	29	本発明	200	0	200	1410	12	18.9
78	29	本発明	163	0	200	1410	1.7	10.0
79	29	本発明	212	0	200	1410	1.7	8.3
80	29	本発明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
81	29	本発明	625	0	625	1414	5	7.2
82	29	本発明	1200	0	50	1410	2.5	6.2
83	29	本発明	1500	0	1500	1410	5	5.9
84	29	本発明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
85	29	本発明	625	0	625	1414	2.5	4.7
86	30	本発明	163	0	200	1410	1.7	10.0
87	31	本発明	625	0.25	1620	1425	15	17.3
88	31	本発明	625	0	200	1410	12	14.7
89	31	本発明	625	0.25	1620	1425	11	13.3
90	31	本発明	625	0.25	1620	1438	10	12.4
91	31	本発明	625	0.25	1620	1414	10	12.3
92	31	本発明	625	0.25	1620	1400	10	12.3
93	31	比較例	625	0.25	1620	1400	6	8.3
94	31	比較例	625	0.25	1620	1414	5	7.3
95	31	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
96	31	比較例	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8

* 室温から、最高温度での均熱の終了までの焼成スケジュールの期間

【0078】

【表7】

表2 (続き)
実施した焼成スケジュール

実施番号	組成番号	実施の種類	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	1275℃での 均熱時間 (時間)	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	最高均熱温度 (℃)	最高温度での 均熱時間 (時間)	焼成時間*
97	32	本発明	625	0	200	1410	12	14.7
98	32	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
99	32	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
100	33	本発明	625	0	200	1410	12	14.7
101	33	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
102	33	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
103	34	本発明	200	0	200	1410	12	18.9
104	34	本発明	625	0	200	1410	12	14.7
105	34	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
106	35	本発明	200	0	200	1410	12	18.9
107	35	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
108	36	比較例	625	0	200	1410	12	14.7
109	36	比較例	40	0	14	1430	10	52.3
110	37	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
111	37	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
112	38	比較例	625	0	625	1410	5	7.2
113	38	比較例	25	0	25	1410	8	63.4

* 室温から、最高温度での均熱の終りまでの焼成スケジュールの期間

[0079]

* * [表8]

表3
焼成した実施例および比較例の特性

実施 番号	組成 番号	平均 (10 ⁻¹ °C ⁻¹) (25-800°C)	XRD I比	残留相			多孔測定					
				計算した 「R」の値	% タリト	% アルミナ	% 尖晶石	多孔率 容積%	総細孔容積 (cm ³ /g)	中央細孔径 (μm)	0.5μmと5.0μm との間の 総多孔率%	10μmより 大きい 総多孔率%
1	1	3.0		-2.21	1.6	0.0	2.3	16.1	0.0777	0.6	2.3	48.3
2	1	2.0	0.85	-3.22	1.7	0.0	2.8	9.4	0.0410	0.4	4.9	33.4
3	2	1.8		-2.21	2.0	0.0	3.3	8.4	0.0404	0.4	16.6	8.4
4	2	0.6	0.87	-3.22	1.9	0.0	4.0	12.3	0.0557	0.7	16.9	42.4
5	3	4.3	0.83	-3.22	1.4	0.0	3.0	25.3	0.1370	10.2	3.6	51.7
6	4	31.2		20.85	0.0	0.0	20.8	14.1	0.0649	1.8	36.2	27.6
7	4	16.7		11.47	0.0	0.0	10.2	21.5	0.1080	1.8	61.1	23.1
8	4	5.2	0.81	適用できず	0.0	0.0	4.4					
9	5	6.0		-2.21	0.6	0.0	0.5	23.7	0.1252	2.8	45.2	21.9
10	5	3.2	0.69	-3.22	0.8	0.0	1.5	18.0	0.0881	5.4	17.3	32.9
11	5	10.4	0.73	適用できず	0.8	0.0	0.0					
12	6	4.8	0.82	-3.22	0.9	0.0	0.0	17.4	0.0865	3.1	14.3	27.1
13	6	16.1	0.67	適用できず	1.5	0.0	0.0	20.4	0.1115	2.3	31.7	31.8
14	7	8.6	0.78	-2.21	1.4	0.0	0.3	27.0	0.1542	5.4	41.8	21.6
15	7	3.9	0.77	-3.22	1.3	0.0	1.2	22.6	0.1173	8.7	8.1	41.9
16	8	6.2	0.79	-1.56	1.1	0.0	1.8	30.4	0.1781	5.8	32.4	17.2
17	8	18.6	0.45	適用できず	1.5	0.0	0.0	37.4	0.2454	2.6	81.2	11.5
18	9	8.9		-0.38	2.4	0.5	2.3	32.4	0.1967	5.5	40.1	15.5
19	9	13.0	0.71	適用できず	1.9	0.0	0.8					
20	10	12.2		2.88	1.0	0.0	0.0	36.8	0.2420	1.9	94.9	3.6
21	10	16.9	0.67	適用できず	1.5	0.0	0.0	38.9	0.2569	1.4	96.1	4.0
22	11	9.8		2.88	0.8	0.0	0.7	35.8	0.2298	3.4	68.3	14.6
23	11	11.2	0.73	適用できず	0.8	0.0	0.0	37.6	0.2400	1.5	89.8	7.0
24	12	13.1		5.87	1.4	0.0	0.0	28.3	0.1594	2.0	89.6	6.1

[0080]

40 [表9]

表3 (続き)
焼成した実施例および比較例の特性

実施 番号	組成 番号	平均 (10^{-3}°C^{-1}) (25-800°C)	XRD I比	残留相				多孔測定				
				計算した 「B」の値	% 451	% 782	% 尖晶石	多孔率 容積%	総細孔容積 (cm^3/g)	中央細孔径 (μm)	0.5 μm と5.0 μm との間の 総多孔率%	10 μm より 大きい 総多孔率%
25	12	16.9	0.71	適用できず	1.5	0.0	0.0	22.6	0.1204	1.8	86.0	9.1
26	13	7.5		0.42	0.0	0.0	3.0					
27	13	14.6		7.09	0.8	0.0	8.3	10.8	0.0486	0.5	33.5	11.7
28	13	19.8		10.42	0.0	0.0	9.0					
29	14	25.7		18.58	1.7	0.7	14.1					
30	14	20.4		15.73	2.2	0.0	10.7					
31	14	19.5		7.75	1.0	0.0	5.4	39.1	0.2630	7.8	2.1	23.7
32	14	5.2		適用できず								
33	15	2.5		-4.55	2.0	0.0	0.9					
34	15	4.6		-2.81	2.0	0.9	1.3	10.5	0.0476	0.3	5.9	19.3
35	15	6.6		-1.94	1.5	0.9	1.7	10.4	0.0472	0.3	7.0	18.9
36	15	9.8	0.79	適用できず	0.8	0.6	1.6	9.8	0.0451	0.2	20.4	8.6
37	16	3.0		-4.55	1.2	1.1	1.2					
38	16	6.2		-2.81	1.7	1.6	1.2	13.8	0.0850	0.3	22.8	14.8
39	16	8.6		-1.94	2.1	1.4	1.6	11.8	0.0552	0.2	16.5	7.1
40	16	11.3	0.78	適用できず	1.0	0.9	1.3	12.6	0.0598	0.9	68.7	5.4
41	17	6.4		-2.83	3.3	1.4	2.9	18.6	0.0902	27.8	8.6	76.3
42	18	5.0		-2.83	3.1	0.6	2.6	22.2	0.1132	15.6	6.0	79.7
43	19	2.9		-0.78	3.0	0.7	2.1	23.1	0.1232	9.4	5.8	44.1
44	19	4.5	0.87	-1.79	2.3	0.6	3.2	23.3	0.1206	14.2	7.1	72.5
45	20	0.7		-5.72	1.3	0.0	1.3	17.3	0.0849	8.2	14.3	39.3
46	20	1.2	0.87	-6.73	2.5	0.0	1.4	15.0	0.0703	3.1	19.6	48.6
47	21	3.8	0.87	-2.83	2.7	0.0	2.4	26.0	0.1381	13.8	1.2	82.5
48	22	3.2		-4.26	1.7	0.0	1.5	30.0	0.1764	3.2	88.5	6.2

【0081】

* * 【表10】

表3 (続き)
焼成した実施例および比較例の特性

実施 番号	組成 番号	平均 (10 ⁻³ °C ⁻¹) (25-800°C)	XRD I比	残留相			多孔測定					
				計算した 「B」の値	% 451	% 782	% 尖晶石	多孔率 容積%	総細孔容積 (cm ³ /g)	中央細孔径 (μm)	0.5μmと5.0μm との間の 総多孔率%	10μmより 大きい 総多孔率%
49	22	3.6	0.83	-2.83	1.9	0.0	2.5	23.1	0.1245	4.6	61.0	5.1
50	23	5.9		1.18	2.7	0.0	3.4	25.5	0.1365	16.0	0.3	89.6
51	24	5.7		-1.25	2.3	0.0	2.1	33.3	0.2055	13.0	2.0	73.0
52	25	1.0		-4.23	1.6	0.0	0.0	23.2	0.1246	7.9	13.6	35.7
53	25	2.7		-2.8	2.6	0.0	1.9	23.3	0.1227	13.3	0.0	70.3
54	25	3.9		-2.8	2.2	0.0	1.4					
55	25	2.3		-3.29	1.9	0.0	1.3	20.9	0.1101	7.0	24.5	34.8
56	25	4.3		-4.87	2.1	0.0	1.6	11.2	0.0505	17.0	8.7	56.4
57	25	4.5		-1.93	2.1	0.0	1.9	21.3	0.1098	12.6	0.2	66.9
58	25	5.8		-1.93	2.2	0.0	2.7					
59	26	5.8		-4.23	2.8	0.0	0.0	25.2	0.1404	4.8	48.4	17.8
60	26	6.3	0.83	-2.8	1.9	0.0	0.8	23.5	0.1258	8.6	9.6	38.0
61	25	5.3		-2.8	3.2	0.0	0.7	24.6	0.1307	7.4	9.6	30.6
62	26	7.7	0.84	-1.93	2.3	0.0	1.0	23.9	0.1290	8.1	9.4	34.7
63	26	6.0		-1.93	2.3	0.0	1.2	23.3	0.1242	7.7	9.7	31.7
64	27	6.9		-4.23	2.4	0.0	0.0	30.7	0.1738	2.8	92.5	3.3
65	27	6.2	0.84	-2.8	2.1	0.5	1.2	29.0	0.1654	4.0	72.3	10.9
66	27	5.8		-2.8	1.3	0.0	1.2	29.4	0.1677	4.1	70.7	10.3
67	27	8.0	0.84	-1.93	1.7	0.0	1.2	28.6	0.1630	3.9	76.7	7.7
68	27	6.7		-1.93	2.0	0.0	1.6	29.2	0.1679	3.9	73.9	10.1
69	28	5.8		-4.23	2.9	0.0	0.0	32.1	0.1956	2.7	93.1	3.4
70	28	5.6	0.86	-0.67	1.9	0.0	1.8	30.6	0.1756	3.0	87.4	5.6
71	28	5.3	0.84	-2.8	2.5	0.5	1.2	29.7	0.1710	3.8	74.9	9.2
72	28	4.5		-2.8	2.1	0.0	1.2	30.2	0.1734	3.9	72.2	10.0

【0082】

【表11】

表3 (続き)
焼成した実施例および比較例の特性

実施 番号	組成 番号	平均 ($10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) (25-800°C)	XRD I比	計算した 「R」の値	残留相			多孔測定				
					% ムライト	% マゼイ	% 尖晶石	多孔率 容積%	総細孔容積 (cm^3/g)	中央細孔径 (μm)	0.5 μm と5.0 μm との間の 総多孔率%	10 μm より 大きい 総多孔率%
73	28	4.3		-3.29	2.9	0.0	1.9	28.1	0.1572	3.2	80.5	10.6
74	28	4.8		-4.87	2.8	0.0	1.4	26.1	0.1399	5.5	42.0	22.4
75	28	6.2	0.85	-1.93	2.1	0.0	1.6	29.8	0.1710	3.8	76.6	8.2
76	28	6.1		-1.93	2.7	0.0	2.5	31.0	0.1813	3.8	73.6	9.9
77	29	6.3		-4.23	2.8	0.0	0.5	33.6	0.1993	2.3	96.7	2.2
78	29	7.1		-0.55								
79	29	5.6	0.85	-0.67	2.1	0.0	1.3	30.1	0.1721	2.0	96.8	2.2
80	29	5.4	0.84	-2.8	1.8	0.0	1.4	29.4	0.1670	2.8	93.1	4.6
81	29	3.6		-2.8	1.9	0.0	1.6	29.6	0.1693	2.8	89.5	6.8
82	29	2.8		-3.29	3.6	0.0	1.5	26.1	0.1447	2.7	87.6	9.5
83	29	3.6		-4.87	2.3	0.3	1.8	23.7	0.1294	3.5	76.3	16.7
84	29	5.8	0.86	-1.93	2.1	0.0	1.6	30.2	0.1731	2.9	90.4	6.4
85	29	5.2		-1.93	2.0	0.0	2.0	29.8	0.1653	2.9	89.8	7.3
86	30	2.2	0.90	-4.67	1.0	0.0	1.4	17.5	0.0860	1.2	71.5	14.1
87	31	7.3		-1.62	2.1	0.0	0.4	34.0	0.2099	13.1	0.06	80.2
88	31	5.1		-0.48	3.5	0.0	1.7	35.6	0.2212	12.1	1.90	67.3
89	31	6.9		-0.08	2.1	0.0	0.6					
90	31	4.7		0.31	2.7	0.0	0.7					
91	31	6.9		0.31	2.7	0.0	1.2					
92	31	8.6		0.31	1.9	0.0	1.9					
93	31	11.8		1.86	1.8	0.0	3.3					
94	31	10.2		2.24	2.8	0.0	2.8	36.6	0.2249	14.0	0.0	79.7
95	31	11.1		2.24	2.8	0.0	3.7					
96	31	12.0		3.21	2.6	0.0	4.1					

【0083】

* * 【表12】

表3 (続き)
焼成した実施例および比較例の特性

実施 番号	組成 番号	平均 ($10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) (25-800°C)	XRD I比	計算した 「R」の値	残留相			多孔測定				
					% ムライト	% マゼイ	% 尖晶石	多孔率 容積%	総細孔容積 (cm^3/g)	中央細孔径 (μm)	0.5 μm と5.0 μm との間の 総多孔率%	10 μm より 大きい 総多孔率%
97	32	8.1		-1.12	3.2	0.0	2.1	38.9	0.2633	7.6	14.5	18.9
98	32	11.8		1.32	2.5	0.0	3.5	38.0	0.2474	8.6	8.4	38.3
99	32	10.6	0.84	適用できず	1.8	0.0	0.6	44.6	0.3249	3.1	91.5	6.6
100	33	8.2		-1.12	3.7	0.0	0.9	33.8	0.2081	4.3	70.8	6.0
101	33	11.9		1.32	2.6	0.0	1.9	34.4	0.2179	4.3	71.6	9.2
102	33	10.3	0.82	適用できず	2.3	0.0	0.0	37.6	0.2400	1.5	89.9	7.0
103	34	6.7		-2.55	1.0	0.5	3.3	27.8	0.1561	7.6	7.0	24.7
104	34	6.2		-3.56	0.0	0.0	11.5	24.8	0.1327	9.7	1.1	44.5
105	34	18.4		2.05	0.5	0.7	7.5	24.4	0.1318	10.2	3.1	50.8
106	35	1.9		-2.55	0.9	0.0	1.6	31.2	0.1824	2.5	90.0	6.5
107	36	22.7		12.37	0.5	1.6	9.7	30.9	0.1787	22.0	0.0	99.7
108	36	13.9		6.76	0.0	0.6	6.8	32.2	0.1869	18.7	0.1	99.0
109	36	4.2	0.87	適用できず	1.3	0.0	1.8					
110	37	18.1		10.65	2.1	0.0	1.9	36.9	0.2402	0.9	4.5	47.2
111	37	16.6	0.73	適用できず	1.9	0.0	1.5	35.7	0.2329	5.9	35.7	16.8
112	38	17.2		9.37	1.8	0.0	1.9	37.0	0.2352	10.0	5.7	49.9
113	38	15.8	0.74	適用できず	2.2	0.0	1.5	33.8	0.2119	6.0	34.6	23.2

【0084】

※40※ 【表13】

表4
フルサイズのセラミックハニカム体の亀裂への様々な焼成スケジュールの影響

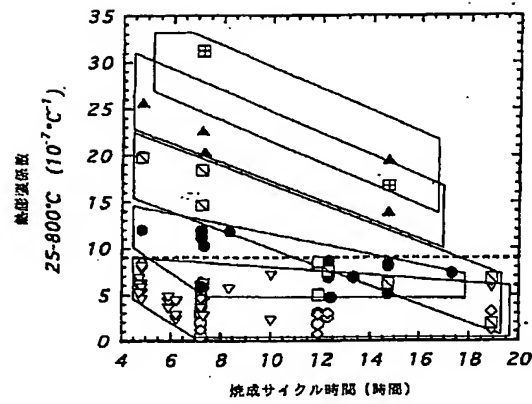
実施 番号	加熱時間 (°C/時間)	加熱時間 (°C/時間)	加熱時間 (°C/時間)	加熱時間 (°C/時間)	加熱時間 (°C/時間)	加熱時間 (°C/時間)	1275°Cでの 均熱時間 (時間)	加熱時間 (°C/時間)	平均加熱速度 (°C/時間)	全サイクル 時間 (時間)	表皮 の亀裂	頂面 の亀裂	底面 の亀裂
114	25-450°C	450-550°C	550-800°C	800-950°C	950-1150°C	1150-1275°C	均熱時間	1275-1410°C	25-1410°C	554	5.0	相当	相当
115	625	581	581	175	175	500	0.25	540	339	6.6	中位	僅か	僅か
116	567	100	600	175	175	500	0.25	540	282	7.4	中位	なし	なし
117	567	100	600	100	133	520	0.00	540	245	8.2	なし	なし	なし

【図面の簡単な説明】

C T E対焼成サイクル時間のグラフ

【図1】 様々な原料の組合せから製造した物体に関する 50

【図1】



- 説明:
- 珪石+尖晶石+シリカ
 - $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ +シリカ
 - ◇ $\text{MgO}/\text{シリカ}$ +微細な $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$
 - ▽ $\text{MgO}/\text{シリカ}$ +微細な $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ +ホウ酸シリカ
 - $\text{MgO}/\text{シリカ}$ +粗い $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ +ホウ酸シリカ
 - ⊠ $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ +微細な $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ +シリカ
 - ▲ $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ +粗い $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ +シリカ
 - ⊞ 尖晶石+シリカ